Über Cumylindigo und Cumylisatin.

Dipl. Ing. Otto Schmidt.

Über Cumylindigo und Cumylisatin.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor Ingenieurs)

genehmigte

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. OTTO SCHMIDT

aus Breslau.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1912.

München
Buchdruckerei Weyrather (Inh. B. Anderl)
1912.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. GUSTAV SCHULTZ

im chem. techn. Laboratorium der **K. Technischen Hochschule zu München** ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. G. Schultz,** für die mir von seiner Seite zuteil gewordene Unterstützung und Anregung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0105

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung

B. Experimenteller Teil 14

1. Das Ausgangsmaterial 14
2. Reinigung des Pseudocumidins F . . 16
3. Untersuchung der Rückstände . . . 17
4. Cumylglycin 19
5. Tabelle I 25
6. Eigenschaften des Cumylglycins . . . 27
7. Tabelle II 28
8. Cumylglycinkalium 29
9. Cumylglycinnatrium 29
10. Cumylglycinammonium 29
11. Trimethylphenylaminoessigsaures Kupfer 30
12. Cumylglycinnitrosamin 30
13. Indigoleukoschmelze 31
14. Sandmeyersche Indigosynthese . . . 36
15. Thiocarbcumidid 42
16. Hydrocyankarbodicumylimid 43
17. Thioamid des Hydrocyankarbodicumylimids 44
18. α Isatincumidid 46
19. Hexamethylindigo 49
20. Eigenschaften des Hexamethylindigos . 51
21. α Isatincumidid aus Hydrocyankarbodicumylimid 53
22. Trimethylisatin 55
23. Cumylisatinphenylhydrazon 58
24. Cumylisatoxim 59
25. Cumylisatingelb und seine Farbsäure . 61
26. Cumylisatinchlorid 64

C. Anhang

Dicumyldiketopiperazin und Monomethylpseudocumidin 66

D. Zusammenfassung 70

A. Einleitung.

Indigo zählt zu den ältesten bekannten organischen Farbstoffen. Wie zum Teil heute noch, wurde er schon vor Jahrtausenden in Indien aus den verschiedenen Indigoferaarten (Indigofera tinctoria u. a.) gewonnen. Blaue Bänder, mit denen man Mumien zuweilen umwickelt findet, beweisen, daß der Indigo auch den Ägyptern bekannt war.[1]) Im 35. Buche seiner Naturgeschichte übermittelt uns Caius Plinius Secundus eine genaue Beschreibung der Eigenschaften des Indigos, seiner Verfälschung und Anwendungen als Arzneimittel.[2])

Neuere Untersuchungen zeigten, daß der sogenannte antike Purpur [3]) ein Dibromderivat des Indigoblaus ist. Er wird gewonnen aus murex brandaris, da diese Schnecke am besten mit der Beschreibung der von Plinius als purpura bezeichneten übereinstimmt, die in erster Linie für die Purpurfärbungen des Altertums benutzt wurde.

Eine ausgedehntere Verwendung fand der Indigo in Europa mit dem Anfange des 16. Jahrhunderts. Er wurde aus Indien bezogen. Seit dem 9. Jahrhundert war in Deutschland und Frankreich das sogenannte persische Blau berühmt (ebenfalls ein Indigoblau), welches aus dem Waid (Isatis tinctoria) gewonnen wurde. Trotz schärfster Maßregeln der Behörden gegen die Einführung des ausländischen Indigos mußte der Waidbau dieser übermächtigen Konkurrenz weichen. Die Einfuhr nach Europa stieg beständig, da die Indigokultur außer in Indien auch in anderen Ländern betrieben wurde (Manila, Zentralamerika, China etc.). [4])

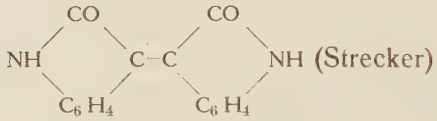
---

[1]) **Ann.** 69. p. 139.
[2]) **Übers. v. Wittstein** 6. p. 727.
[3]) **Ber.** 62. p. 765.
[4]) **Schultz, Steinkohlenteer** II. p. 883—884.

Als Geburtsjahr des künstlichen Indigoblaus ist das Jahr 1870 anzusehen. Das Ausgangsmaterial für diese für die Wissenschaft höchst wichtige Synthese bildete das Isatin.[1]) Diese Synthese kann man als das krönende Schlußglied einer Reihe wichtiger Untersuchungen über die Indigofarbstoffe betrachten, welche von Erdmann,[2]) Dumas,[3]) Laurent,[4]) Liebig[5]) und Fritzsche[6]) herrühren.

Lange Zeit hindurch herrschte jedoch noch Ungewißheit über die Konstitution des Indigoblaus. Es wurden die folgenden Formeln aufgestellt.

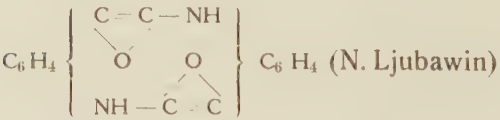
$$\left.\begin{matrix} C_6H_4.C_2HN \\ C_6H_4.C_2HN \end{matrix}\right\} OO \quad \text{(Baeyer)}$$



(Strecker)

$$\begin{matrix} N.C_6H_4.CO.CH \\ \| \qquad\quad | \\ N.C_6H_4.CO.CH \end{matrix} \quad \text{(Emmerling und Engler)}$$

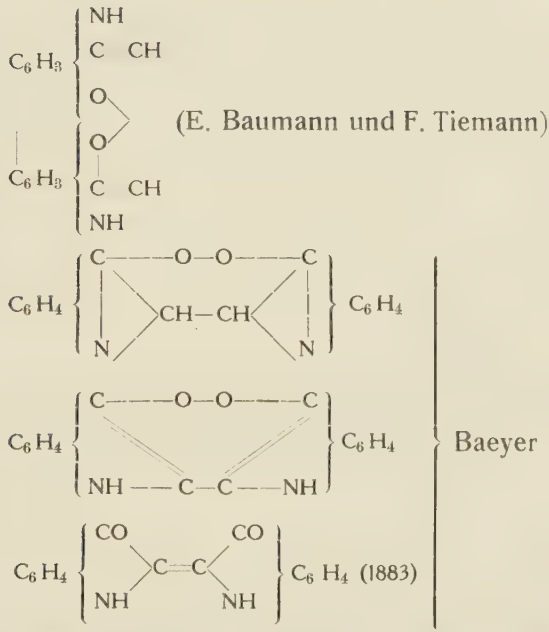
$$\begin{matrix} CH \quad N \quad C_6H_4.CO \\ \qquad\quad | \quad | \\ CH \quad N.C_6H_4.CO \end{matrix} \quad \text{(E. v. Sommaruga)}$$



(N. Ljubawin)

---

[1]) v. Baeyer und Emmerling, Ber. 7. p. 315.
[2]) J. pr. Chem. 29. p. 321. 22. p. 257. 24. p. 1.
[3]) J. pr. Chem. 10. p. 222. 24. p. 193.
[4]) J. pr. Chem. 25. p. 430.
[5]) Ann. 44. p. 290.
[6]) Ann. 44. p. 290.

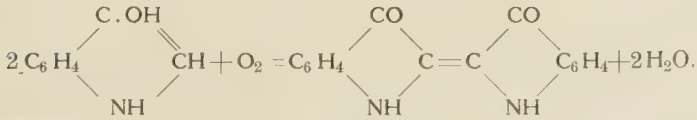


Die von Emmerling und Engler im Jahre 1870 aufgestellte Formel galt lange Zeit für die richtige.

In den Indigoferaarten ist das Indigoblau nicht fertig gebildet vorhanden; es findet sich darin als farbloses Glykosid, sogenanntes Indikan. Dasselbe ist wahrscheinlich das Glykosid des Indoxyls: $C_8 H_6 ON (C_6 H_{11} O_5)$.

Durch Einwirkung gewisser Fermente oder durch verdünnte Säuren wird dieses in Glukose und Indoxyl gespalten. Das Letztere oxydiert sich dann auf Kosten des Luftsauerstoffes zu Indigo. Es ist vorläufig noch unentschieden, ob die verschiedenen Pflanzen das gleiche Indikan produzieren. [1])

$$C_{14} H_{17} NO_6 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_8 H_7 NO$$



[1]) J. Schmidt, Aufl. 1906 p. 547 u. Hoogewerf u. Ter. Meulen, Zentr. Bl. 1900 II p. 874, Marchlewski, Ber. 35. p. 4338.

Es liegt nun nicht im Rahmen dieser Arbeit, eine Aufzählung sämtlicher Indigosynthesen zu bringen. Jedenfalls wurden die großen Hoffnungen, die man nach der Baeyerschen Entdeckung auf eine technische Darstellung des künstlichen Indigoblaus setzte, vorerst nicht erfüllt.

Baeyer gelang es im Jahre 1880, von der o-Nitrophenylpropiolsäure ausgehend, Indigo zu erhalten. [1]) Doch erst, als ihn Heumann direkt aus Anilin dargestellt hatte, [2]) konnte der künstliche Farbstoff allmählich mit dem natürlichen in Konkurrenz treten.

Inzwischen sind eine imponierende Anzahl von Patenten ausgearbeitet worden. Durch Chlorierung, Bromierung und Sulfurierung wurden nun neue Nuancen geschaffen und nebenher ging eine ständige Verbesserung der Färbeverfahren.

Für die vorliegende Arbeit, zu welcher mich Herr Professor Dr. G. Schultz veranlaßte, kamen hauptsächlich die von der Heumannschen Synthese abgeleiteten Verfahren und die Sandmeyersche Indigosynthese in Betracht. Die näheren Angaben über die betreffende Literatur und Reaktionsvorgänge sind der besseren Übersicht halber auf die einzelnen Kapitel verteilt worden.

Da im Laufe dieser Arbeit auch das aus dem Pseudocumidin entstandene Trimethylisatin näher untersucht worden ist, so seien noch einige Worte über die Geschichte des Isatins im allgemeinen angefügt.

Auch auf diesem Gebiete waren es wieder v. Baeyer und seine Schüler, denen man eine genauere Kenntnis dieses Körpers verdankt. [3])

---

[1]) Ber. 13. p. 2259.

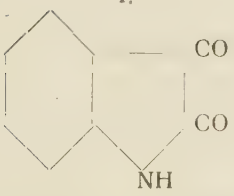
[2]) Ber. 23. p. 3043 und 3431. Ber. 26. p. 2257. J. pr. Chem. 43. p. 111. 57. p. 198.

[3]) Ber. 11. p. 1228, 13.p. 2259, 15. p. 55, 14. p. 1742, 16. p 2217, 15. p. 2094. Ann. 140 p. 4. Ber. 12. p. 1309.

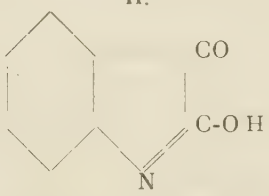
Im Jahre 1841 wurde es von Erdmann und Laurent gleichzeitig durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure, Chromsäure oder Ozon erhalten.[1])

Das Isatin gehört zu den tautomeren Verbindungen.

I.

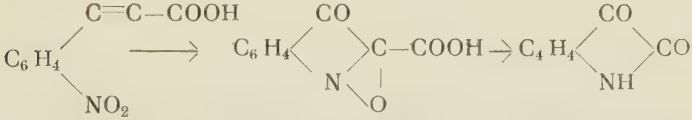


II.

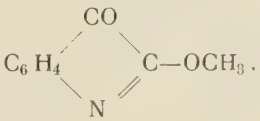


Die Formel I kommt dem Isatin im festen Zustande und in saurer Lösung zu, die Formel II in alkalischer Lösung und als Salz. Es ist also in I das Lactam, in II das Lactim der o Aminophenylglyoxylsäure: $H_2 N. C_6 H_4. CO. COOH$.

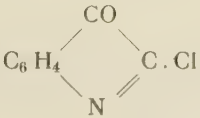
Das Isatin kann dargestellt werden durch Oxydation von Indigoblau, Oxindol und Dioxindol. Synthetisch bildet es sich aus o Nitrophenylpropiolsäure beim Behandeln mit Kalilauge.



Das Isatin zeigt die allgemeinen Ketonreaktionen, es liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, mit Hydroxylamin ein Isatoxim und vereinigt sich mit Natriumbisulfit. Verbindungen, die sich von der Formel II ableiten, sind zu. B. der Methyläther:



und das Isatinchlorid:



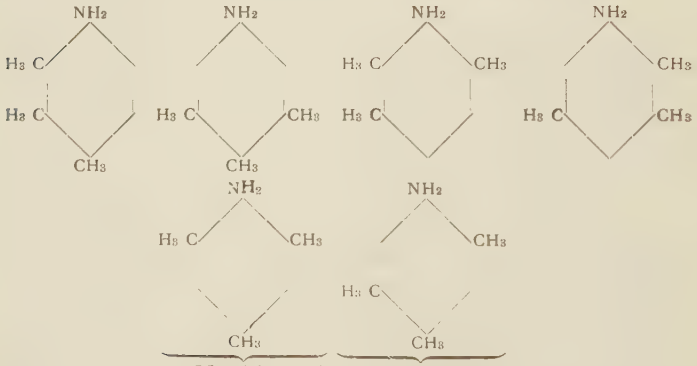
[1]) J. pr. Chem. 24. p. 11. und J. pr. Chem. 25. p. 434.

B. Experimenteller Teil

1. Das Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit diente das Pseudocumidin. Es wurde als Cumidin F, d. h. festes Cumidin, von der Aktiengesellschaft für Anilinfarben, Berlin, bezogen.

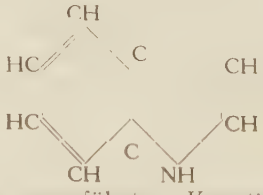
Sechs Amidotrimethylbenzole von der empirischen Formel $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ sind der Theorie nach möglich, nämlich:



Mesidin Pseudocumidin

Jedoch nur 2 davon, das Mesidin und das Pseudocumidin finden ausgedehntere Verwendung [1]) und werden darum in größerem Maßstabe hergestellt.

Die Farbstoffe der Indigogruppe, deren wichtigster der Indigo ist, leiten sich vom Indol ab.



Wie aus der angeführten Konstitutionsformel ersichtlich, greifen hier Stickstoff und Kohlenstoff in zwei

[1]) Schultz, Steinkohlenteer Bd. I. p. 82.

Orthostellungen des Benzols ein und bilden mit dem dritten Kohlenstoffatom den fünfgliedrigen, geschlossenen Ring. [1])

Hiernach ist es klar, daß nur das Pseudocumidin zur Darstellung des hexamethylierten Indigos in Frage kommen konnte; denn beim Mesidin sind beide Orthostellungen neben der NH_2-Gruppe besetzt.

Was nun die Darstellung des Pseudocumidins betrifft, so wird im großen hierzu nicht nach der allgemeinen Darstellungsweise der Amidokörper verfahren, d. h. in diesem Falle einfach das Nitropseudocumol mit Zinn und Salzsäure reduziert, [2]) man geht vielmehr von dem technisch leicht zu erhaltenden Xylidin aus.

Das gebräuchliche Verfahren ist im D. R. P. 22265 von der Aktiengesellschaft für Anilinfarben, Berlin, festgelegt. [3]) Es sei in kurzen Umrissen skizziert: Man erhitzt rohes Xylidin mit Salzsäure und Methylalkohol ca. 6 Stunden im Antoklaven auf 250—300 °, wobei der Druck bis auf 45 Atmosphären steigt. Die mit Kalk frei gemachte Base wird in ihr schwer lösliches Nitrat verwandelt. Durch Ausschleudern in der Centrifuge erhält man ein feines Kristallmehl, aus welchem die Base durch Kalk in Freiheit gesetzt und dann der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Der bei 225—245 ° übergehende Anteil erstarrt kristallinisch und bildet das Pseudocumidin F.

Dieses besitzt hellbraune Farbe, hat anilinähnlichen Geruch, fühlt sich ölig an und ist von kleinen, farblosen, spitzen Kriställchen durchsetzt. Sobald es mit irgend welcher Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, ballt es sich zu festen Klumpen zusammen. Einen festen Schmelzpunkt besitzt es nicht. Bei 29 ° beginnt es zu

---

[1]) **Baeyer**, Annal. Suppl. 7. p. 56; Ber. 15. p. 785 und **Nencki**, Ber. 7, p. 1593; Ber. 8. p. 336; Journ. f. pr. Ch. 17. p. 98.

[2]) **Schaper**, Ztschr. f. Ch. 1867. p. 13. herausgeg. von **Beilstein**, Fittig u. Hübner.

[3]) **Schultz**, Steinkohlenteer Bd. I. p. 82 und Frdl. Bd. I. p. 20.

sintern und bei 41—45 ° ist es dann völlig geschmolzen. Nach Feststellung dieser Eigenschaften an dem zur Verfügung stehenden Rohprodukt wurde zur Reinigung desselben geschritten.

2. Die Reinigung des Pseudocumidins F.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß sich das Pseudocumidin F weder durch Umkristallisieren aus Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther etc., noch durch fraktionierte Destillation vollständig rein gewinnen läßt. Auwers hat auf letzterem Wege, durch mehrfaches Umkristallisieren der bei 232—235 ° übergegangenen Fraktion aus starkem Alkohol farblose, durchsichtige Prismen des Pseudocumidins gewonnen, die bei 68 ° schmolzen. [1]) Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift gelang es jedoch nicht, aus dem zur Verfügung stehenden Rohmaterial ein reines Produkt zu erhalten. Die Kristalle waren immer gelb gefärbt und schmolzen bei 60 und 61 °.

Es wurde deswegen folgender Weg eingeschlagen: In einer geräumigen Porzellanschale wurden 500 Gramm Pseudomidin F einige Zeit mit einem Überschuß verdünnter Salpetersäure in der Hitze digeriert. (Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 im Verhältnis 1:4 mit Wasser verdünnt.) Nur ganz vorübergehend trat Lösung der Masse unter intensiver Braunfärbung ein. Momentan erfolgte sodann die Ausscheidung des salpetersauren Salzes der Base: $C_6H_2(CH_3)_3NH_2 . HNO_3$ als grüner Kristallbrei. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches nahm die Menge der Salzausscheidung rasch zu. Nach einigem Stehen wurde abgenutscht und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser konnte nun das Nitrat in schönen grünen Kristallblättchen erhalten werden. Auf bekannte Art wurde alsdann die Base aus ihrem Salz freigemacht und mit Wasserdampf

[1]) Ber. 18. p. 2661, Auwers.

destilliert, wobei sie rein weiß überging. Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 62,5 °.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol resultierten große, wasserhelle Kristalle von monoklinem Habitus, die bei 63 ° schmolzen. Auch aus heißem Wasser ließ sich eine Kristallisation erzielen. Die so erhaltenen, mehr spießigen, wasserhellen Kristalle schmolzen ebenfalls bei 63 °.

Rund 90% betrug die Ausbeute an reinem Pseudocumidin.

3. Die Untersuchung der nach der Reinigung bleibenden Rückstände.

Es waren hiebei zweierlei Rückstände zu verarbeiten.

1. Die nach der Kristallisation des schwerlöslichen Cumidinnitrates bleibenden Mutterlaugen.

2. Der nach vollendeter Wasserdampfdestillation im Destillierkolben restierende Rückstand.

Untersuchung von 1.

Die salpetersauren Mutterlaugen waren dunkelbraun gefärbt. Nach Übersättigen mit Natronlauge und Destillieren mit Wasserdampf konnte als Destillat ein braunes Öl erhalten werden, welches sich in dem mit übergegangenen Wasser in Tropfen schwebend erhielt und im Scheidetrichter nicht davon getrennt werden konnte. Es wurde daher mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein braungefärbtes Öl.

Aus einem kleinen Kölbchen konnte die geringe, zur Verfügung stehende Menge fraktioniert destilliert werden. Die Temperatur stieg hierbei rasch auf 213—223 ° und schnellte dann auf 229—232 °.

Die bei diesen Temperaturen übergegangenen Anteile waren hellgelb gefärbt.

Beim Weitererhitzen entwickelten sich im Fraktionierkolben gelbe, übelriechende und leicht entzündbare Dämpfe, während das Thermometer 350 ° zeigte. Die Destillation wurde nun unterbrochen. Der minimale zurückbleibende verkohlte Rest konnte nicht weiter untersucht werden. Die Siedepunkte der beiden hellgelben Fraktionen deuteten auf Xylidin, resp. Mesidin. [1])

Bei den vorhandenen kleinen Substanzmengen konnte die äußerst schwierige Trennung der Xylidine nicht durchgeführt werden.

Zur Identifizierung wurden deshalb beide Fraktionen in Benzol gelöst und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt. Es trat starke Selbsterwärmung ein und nach einigen Stunden kristallisierten farblose Acetylverbindungen aus. Diese wurden abfiltriert und getrocknet.

Die Acetylverbindung der bei 229—232 ° übergegangenen Fraktion schmolz bei 214,5 ° — dies deutete mit Bestimmtheit auf Mesidin. (Schmelzpunkt nach Schultz, Steinkohlenteer I. p 82, 216 °.)

Die Xylidinfraktion lieferte eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 141 °. Dies wäre (s. v. Anm.) nahe dem Schmelzpunkte der *m* Xylidinacetverbindung. (Smp. 140,5 °.)

Beim nochmaligen Umkristallisieren sowohl der Mesidin- als auch der Xylidinacetverbindung wurde keine nennenswerte Verschiebung des Schmelzpunktes verzeichnet. Die erstere ergab 215 °, die letztere 140 °. Eine Verschiedenheit in der Schnelligkeit der Kristallabscheidung wurde nicht beobachtet; das Hilfsmittel einer fraktionierten Kristallisation konnte somit nicht angewendet werden.

---

[1]) Schultz, Steinkohlenteer I. p. 81, 83.

Untersuchung von 2.

Im Destillierkolben blieb ein fester schwarzer Körper und eine schwach rosa gefärbte, stark alkalische Flüssigkeit.

Durch Dekantation wurden beide getrennt.

In der gefärbten Flüssigkeit konnte keine organische Substanz nachgewiesen werden.

Der feste schwarze Körper wurde auf der Nutsche wiederholt mit Wasser gewaschen, hierauf mit Salzsäure ausgezogen und vom Unlöslichen abfiltriert. Letzteres war Kohle und machte ca. 75% davon aus.

Aus dem salzsauren Filtrat ließ sich durch Übersättigen mit Natronlauge eine Base erhalten, die in Alkohol löslich war. Kristalle waren jedoch nicht zu erhalten. Dagegen wurden aus der salzsauren Lösung mit Kaliumplatinchlorid gelbe Kristalle gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol lieferte eine Platinbestimmung 27,9% Platin.

E. Nölting und Thiébaud Baumann stellten durch Erhitzen von salzsaurem Cumidin mit 1 Mol Methylalkohol ein Amidotetramethylbenzol her, $C_6H(CH_3)_4NH_2$,[1]) dessen Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen Körpers übereinstimmten und fanden in der Platinverbindung 27,74% Platin (theoretisch 27,67%)

4. Die Darstellung des Cumylglycins.

Im Glycin oder Glykokoll H_2NCH_2COOH läßt sich ein Wasserstoffatom der NH_2 Gruppe durch Phenyl- oder homologe Reste ersetzen.

Man läßt zu diesem Zweck gewöhnlich Monochloressigsäure auf Anilin oder dessen Homologe einwirken. Die so erhaltenen substituierten Glycine sind wichtige Zwischenprodukte der künstlichen Indigodarstellung geworden. Eine reichhaltige Literatur klärt nicht nur den

[1]) Ber. 18. p. 1149.

Verlauf der Reaktion auf, sondern strebt auch eine Verbesserung der Ausbeute an.

So einfach die Reaktion auf den ersten Blick erscheint:

$$R.NH_2 + Cl\,CH_2\,COOH = H\,Cl + R.NH\,C\cdot H_2\,COOH.$$
$$R.NH_2 + HCl \quad = \quad RNH_2.HCl.$$

indem auf 2 Mol einer Aminbase 1 Mol Monochloressigsäure, unter Bildung des betreffenden Aminoglycins und salzsauren Amins, einwirkt, so mannigfacher Art sind die entstehenden Produkte je nach der praktischen Ausführung derselben.[1])

Das Phenylglycin ist zuerst von Michaelson und Lippmann aus Monobromessigsäure und Anilin,[2]) später von Schultzen und Nencki aus Monochloressigsäure und Anilin[3]) und ebenso von Paul J. Meyer,[4]) der den Schmelzpunkt bei 126—127 ° angibt, dargestellt worden.

Später befaßte sich noch Schwebel mit dieser Reaktion,[5]) klärte den Verlauf in oben angeführter Weise auf, fügte aber sonst nichts Neues hinzu.

Die D. R. P. 135332 und 145376 (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., resp. Baseler chem. Fabrik, Basel,[6]) umgehen die Anwendung der Monochloressigsäure, indem auf Anilin in alkoholischer Lösung wässerige Formaldehydlösung, Cyankali und Kalilauge einwirken.

Die Reaktion verläuft dann folgendermaßen:

1. $2C_6H_5NH_2 + H\,C\,\overset{O}{\underset{H}{}} = \underbrace{C_6H_5NH\cdot CH_2NHC_6H_5}_{\text{Methylendianilin}^{7})} + H_2O$

2. $C_6H_5NH.CH_2NHC_6H_5 + KCN + H_2O = C_6H_5NH\,CH_2\,CN + KOH + C_6H_5NH_2$

3. $C_6H_5NH\,CH_2\,CN + H_2O + KOH = C_5H_5NH\,CH_2\,COOK + NH_3$

[1]) Ber. 22. p. 1799. A. Hausdörfer.
[2]) Compt. rend. L. XI. p. 939. [3]) Ber. 2. p. 570.
[4]) Ber. 8. p. 1152. [5]) Ber. 10. p. 2046.
[6]) Frdl. VI. p. 536 und Frdl. VII. p. 253.
[7]) Ber. 27. p. 1805. Ehrhardt und Walter haben es zuerst dargestellt.

Eine Beschreibung des Verlaufes und der Anwendung dieser Reaktion auf Homologe des Anilins konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Der mit Cumidin ausgeführte Versuch lieferte schlechte Ausbeute, während sie bei Phenylglycin sehr gut ist.

Dr. Eduard Lippmann, Wien, beschreibt im D. R. P. 163315 [1]) ein Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin durch Verseifen seines Amylesters. Den letzteren gewinnt er durch Erhitzen von Anilin mit Monochloressigsäureamylester erst auf dem Wasserbade und dann auf 150 °.

Auch diese Methode lieferte, mit Cumidin ausgeführt, nur schlechte Ausbeuten.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, schildert im D. R. P. 177491 ein Verfahren, [2]) welches die Bildung von Nebenprodukten durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf bereits gebildetes Phenylglycin dadurch verhindern soll, daß man das Letztere schon während der Reaktion als Schwermetallsalz festhält.

Dieser Vorschrift gemäß ausgeführte Versuche mit Cumidin enttäuschten ebenfalls durch geringe Ausbeute.

Was nun die Darstellung der Homologen des Phenylglycins betrifft, so verzeichnet die einschlägige Literatur folgendes:

Sämtliche drei Tolylglycine sind erhalten worden und zwar das o Tolylglycin aus dem o Toluidin und Monochloressigsäure bei Gegenwart von Wasser. [3])

Das m Tolylglycin aus 2 Mol m Toluidin plus 1 Mol Monochloressigsäure in ätherischer Lösung, [4]) und endlich das p Tolylglycin durch Verseifung seines Aethylesters. [5])

[1]) Frdl. VIII. p. 387.
[2]) Frdl. VIII. p. 390.
[3]) Ber. 16. p. 204 Staats, Ehrlich.
[4]) Ber. 15. p. 2011. Ehrlich.
[5]) Ber. 31. p. 2715. v. Miller, Plöchl und Sieber.

Xylylglycin wurde von Ehrlich durch Kochen von 2 Mol 134 Xylidin mit 1 Mol Monochloressigsäure erhalten [1]) und außerdem bekommt man dasselbe auch noch durch fünfstündiges Kochen von 2 Mol Xylidin mit 1 Mol Monochloressigsäure nach dem D. R. P. 61711. [2])

Da also die Darstellungsweisen dieser Körper das normale Bild boten, wurde zur Gewinnung des Cumylglycins folgender Versuch angesetzt:

Auf dem Wasserbade wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler 90 Gramm reines Pseudocumidin mit 31,5 Gramm Monochloressigsäure (2 Mol : 1 Mol) und ca. 300 Gramm Wasser 6 Stunden erhitzt. Die zuerst breiige Masse wurde mit steigender Temperatur und beim öfteren Umschütteln homogen. Sie färbte sich dabei zuerst schwach gelblich, bis sich schließlich alles unter intensiver Braunfärbung zu einer klaren Flüssigkeit löste.

Aus diesem Reaktionsgemisch schied sich ein Kristallkuchen aus, welcher nach dem Abnutschen und Trocknen schwach gelblich gefärbt war und 43 Gramm wog. Zur Reinigung desselben wurden 20 Gramm davon in heißer Ammonkarbonatlösung gelöst, von den geringen, unlöslichen, harzigen Bestandteilen abfiltriert und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Essigsäure das Cumyglycin als weißer, flockiger Niederschlag gefällt. Nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konnten schöne, seidenglänzende farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten werden. Die Ausbeute betrug 16 Gramm.

Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator ergab die Analyse der Substanz folgende Werte:

Angewendete Substanz = 0,1393 g.
Erhaltener N = 8,9 ccm.
Barometerstand = 731 mm.

---

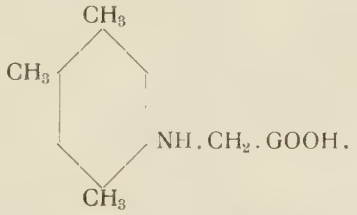
[1]) Ber. 16. p. 205
[2]) Frdl. III. p. 277. Badische Anilin und Sodafabrik Ludwigshafen a/Rhein.

Temperatur = 18°.
Gefunden = 7,21% N, berechnet 7,25% N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewendete Substanz = 0,1345 g.
Gewogene CO_2 = 0,3370 g.
Gewogenes H_2O = 0,0920 g.
Gefunden = 68,3% C. Gefunden = 7,65% H.
Berechnet = 68,4% C. Berechnet = 7,77% H.

Nach diesen Analysenresultaten besitzt das neue Glycin die Formel:



Die übrigen 23 Gramm des anfangs sich ausscheidenden Kristallkuchens gaben auf die eben beschriebene Weise behandelt noch 19 Gramm reines Cumyglycin.

Während der Verarbeitung des Rohglycins auf reines Produkt wurde das Filtrat desselben wieder ca. 1 Stunde, wie oben angegeben, erhitzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich abermals ein Kristallkuchen gebildet, der 18 Gramm reines Cumyglycin lieferte. Nach erneutem mehrstündigem Erhitzen und Stehenlassen resultierte jedoch nur mehr eine Kristallisation von salzsaurem Pseudocumidin. Die Bildung von Cumyglycin hatte also nach ca. 7stündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur ihr Ende erreicht. Der Reaktionsrückstand wurde jetzt mit Natronlauge übersättigt und das Pseudocumidin mit Wasserdampf herausdestilliert. Es wurden ca. 32 Gr. zurückerhalten.

Die stark alkalische Flüssigkeit im Destillierkolben wurde mit Salzsäure angesäuert und dann eingedampft. Durch Alkohol ließ sich die dadurch erhaltene braune kristallinische Masse in 2 Teile sondern:

einen weißen unlöslichen Teil, der sich als Kochsalz erwies, und einen mit brauner Farbe löslichen Teil. Das aus diesem nach Verdampfen des Alkohols bleibende harzige Produkt wurde zunächst beiseite gestellt und auf eine im Anhang beschriebene Weise später weiter behandelt.

Zur besseren Übersicht über das oben Geschilderte diene die beigefügte Tabelle.

In Friedländers Patentschriften findet sich im D. R. P. 7961 [1]) (Dr. Jean Wiess, Karlsruhe) eine Angabe, welche die Darstellung des α und β Naphtylglycins betrifft. Es heißt dort:

„Das Verfahren gründet sich auf die Reaktion Naphtylamin plus Monochloressigsäure.

Durch eigentümliche Ausführung dieser Reaktion, nämlich in der Art, daß man das in Essigsäure gelöste Naphtylamin immer nur in kleiner Menge in die Gesamtmenge kochender Monochloressigsäure fließen läßt, so, daß dieselbe im Sieden bleibt, gelingt es einerseits, die bei der Reaktion auftretende Salzsäure im Sinne der Bildung von salzsaurem Naphtylamin unschädlich zu machen und anderseits die Bildung von Kondensationsprodukten fast vollständig zu verhindern, indem die Salzsäure nur salzsaures Naphtylglycin bilden kann, welches unlöslich in einer derartigen Lösung, sich ausscheidet.

Außerdem verfällt nur ein geringer Teil der Monochloressigsäure der Zersetzung durch Wasser."

Diese Vorschrift wurde in 2 Versuchen auf Cumidin angewendet.

Versuch I.

90 Gramm reines Pseudocumidin wurden in einer gerade zureichenden Menge 50%iger Essigsäure und 31,5 Gramm Monochloressigsäure in 30 Gramm Wasser gelöst. Letztere Lösung wurde dann zum Sieden erhitzt

[1]) Frdl. IV. p. 1035.

5. Tabelle I.

90 g Pseudocumidin 31,5 g Monochloressigsäure 300 g Wasser.

Durch 6 h Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler eine klare braungefärbte Flüssigkeit.
Nach 24 h Stehen Kristallabscheidung

Nach dem Abnutschen:

43 gelbliche kristallinische Masse. Mit $(NH_4)_2 CO_3$lösung ausgekocht, filtriert.

Gelbliche Lösung, durch schwaches Ansäuern mit $CH_3 COOH$, Niederschlag, filtriert.

Weisser Körper, aus Alkohol, Nadeln Schmelzpunkt 116°. 35 g

Fester weisser Körper. Aus Alkohol Prismen Schmelzp. 221,5°

Braune Lösung nochmals 1 h erhitzt. Nach dem Erkalten Niederschlag, filtriert.

Gelblicher Körper. Liefert (s. l. Seite) 1 g Kristallnadeln Schmp. 221,5° und 18 g Nadeln Schmp. 116°

Braune Lösung nochmals erhitzt Kristallisation von salzsaurem Cumidin. Alles alkalisch gemacht, durch Wasserdampfdestillation.

39 g Pseudocumidin

Braune Lösung mit H Cl auf Wasserbad eingeengt. Braun kristallinische Masse. Mit Alkohol

Na Cl

Braune alkoholische Lösung. Daraus harzige Masse. Keine Kristallisation zu erhalten.

und hierzu die heiße essigsaure Cumidinlösung aus einem Tropftrichter derart zufließen gelassen, daß das Reaktionsgemisch nicht aus dem Sieden kam. Mit dem Fortschreiten der Reaktion färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler braun. Es wurde hierauf noch kurze Zeit weiter erhitzt und die Mischung dann sich selbst überlassen. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Kristallabscheidung gebildet. Abgenutscht und getrocknet löste sich dieselbe fast vollständig in Ammonkarbonatlösung und konnte dann aus der so erhaltenen Lösung durch Neutralisation mit Essigsäure in gewohnter Weise das Cumyglycin als flockiger, weißer Niederschlag erhalten werden. Die Ausbeute betrug 59 Gramm. Zurückgewonnen wurden 41 Gramm Pseudocumidin.

Versuch II.

Zu diesem Versuche wurden abermals 90 Gramm reines Pseudocumidin und 31,5 Gramm Monochloressigsäure in 50%iger Essigsäure, resp. in 30 Gramm Wasser gelöst und dann die Reaktion genau wie bei Versuch I angegeben, durchgeführt. Hierauf unterblieb jedoch das Abkühlenlassen des Gemisches. Noch heiß wurde es mit Natronlauge übersättigt. Es trat dadurch ein Erstarren der ganzen Masse unter Abscheidung von Pseudocumidin und den charakteristischen, silberglänzenden Blättchen des Cumylglycinnatriums ein.

Zur Trennung der beiden Körper wurde das so erhaltene Gemisch mit viel Wasser versetzt und auf ca. 40° angewärmt. Das leichtlösliche Natriumsalz des Cumylglycins ging dadurch in Lösung, während das Cumidin bei dieser Temperatur noch fest blieb. Mittels Filtration durch ein nasses Filter in einem auf 40° erwärmten Heißwassertrichter war dann eine fast vollständige Trennung erreicht.

Aus dem auf dem Wasserbade etwas eingeengten Filtrat kristallisierte beim Erkalten das Cumylglycinnatrium in silberglänzenden Blättchen aus. Von gerin-

gen, noch beigemengten Anteilen Pseudocumidin wurde es durch nochmaliges Behandeln mit Wasser, wie oben beschrieben, befreit. Die Ausbeute betrug 98,5% der Theorie.

Freies Cumyglycin ließ sich durch vorsichtige Neutralisation mit Essigsäure quantitativ daraus gewinnen.

Aus den Reaktionsrückständen konnten 43 Gramm Cumidin zurückerhalten werden.

Alles fernerhin für die vorliegende Arbeit gebrauchte Cumylglycin oder dessen Salze wurde auf die zuletzt beschriebene Weise gewonnen. Die dabei erzielten Vorteile beschränkten sich ja nicht nur auf eine bessere Ausbeute und rasche Arbeitsweise — alle störenden Nebenprodukte, besonders Harze, entstanden auch nicht mehr.

6. Die Eigenschaften des Cumylglycins.

Da eine Beschreibung dieses Körpers in der Literatur nicht aufgefunden werden konnte, wurden seine Eigenschaften eingehend studiert.

Das Cumylglycin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, geruchlosen, gut ausgebildeten Kristallnädelchen. Es schmilzt bei 116° unter Zersetzung. Als substituierte Essigsäure zeigt es natürlich saure Eigenschaften und verbindet sich mit Basen zu gut kristallisierenden Salzen. Das einzige Schwermetallsalz, das trimethylphenylaminoessigsaure Kupfer ließ sich jedoch nicht in gut ausgebildeten Kristallen erhalten. Doch auch in verdünnten Säuren, wie Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure etc. löst sich dieses Glycin auf. In Wasser ist es unlöslich, ziemlich leicht in Äther. Beim Erhitzen für sich gibt es Kohlensäure ab. Es kann im Trockenschrank deswegen nicht getrocknet werden, da eine teilweise Zersetzung bereits bei längerem Erhitzen auf 80—90° eintritt. Zum Vergleiche der Eigenschaften der homologen Glycine diene die folgende Tabelle:

7. Tabelle II.

Phenylglycin	Tolylglycin	Xylylglycin	Cumylglycin
Smp. 126 127°	o 149—150° 143 und 160° m — p 120 121° und 115 118°	132—134°	116°
kleine undeutliche Kristalle	o speerformige Kristalle m keine Kristalle zu erhalten p keine Kristalle zu erhalten	spiessige Kristalle	gut ausgebildete Nadeln
ziemlich löslich in Wasser	o unlöslich in kalt. Wasser m — p unlöslich in kalt. Wasser	unlöslich in Wasser	unlöslich in Wasser
schwer löslich in Äther	o — m — p —	löslich in Äther	löslich in Äther
verliert bei 140° 1 Mol Wasser	o spaltet beim Erhitzen mit CH Cl_3 etc., H_2O und Säuren CO_2 ab. m — p an der Luft unbeständig	—	verliert bei 116° CO_2, H_2O. Spaltet beim Erhitzen mit Lösungsmitteln CO_2 ab und verharzt teilweise
—	—	löslich in Säuren	löslich in Säuren
grünes Kupfersalz	m grünes Kupfersalz	grünes Kupfersalz	grünes Kupfersalz Reduziert Ag NO_3 lösung

8. Das Cumylglycinkalium.

Zur Darstellung desselben löst man Cumylglycin in der, der Formel:

$$C_6 H_2 (CH_3)_3 NHCH_2 COOK$$

entsprechenden Menge verdünnter Kalilauge auf und läßt mehrere Stunden stehen, wobei das Salz auskristallisiert. Es bildet große, seidenglänzende Blättchen und wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Analyse ergab nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsiccator folgende Werte:

Angewendete Substanz = 0,1032 g.
Erhaltenes $K_2 SO_4$ = 0,0384 g.
Gefunden = 16,7% K.
Berechnet = 16,9% K.

9. Das Cumylglycinnatrium

erhält man auf ganz analoge Weise wie das Kaliumsalz, wenn man die berechnete Menge Natronlauge anwendet. Auch das Natriumsalz bildet farblose, seidenglänzende Blättchen.

Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1352 g.
Gefundenes $Na_2 SO_4$ = 0,0443 g.
Gefunden = 10,60% Na. Berechnet = 10,69% Na.
Demnach besitzt das Salz die Formel:

$$C_6 H_2 (CH_3)_3 NHCH_2 COONa.$$

Endlich kann man

10. Das Cumylglycinammonium

erhalten, wenn man das freie Cumylglycin in der für die Formel:

$$C_6 H_2 (CH_3)_3 NHCH_2 COONH_4$$

berechneten Menge Ammoniumkarbonatlösung durch Erwärmen löst und auskristallisieren läßt. Es bildet feine farblose Nädelchen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werte:

Angewendete Substanz = 0,1733 g.
Erhaltene ccm N = 21,3 ccm.
Barometerstand = 710 mm.
Temperatur = 17°.
Gefunden = 13,5% N.
Berechnet = 13,33% N.

11. Darstellung des trimethylphenylaminoessigsauren Kupfers.

Versetzt man eine heiße, saure Lösung von Cumylglycin mit einer heißen, wässerigen Lösung von Kupfersulfat, so erhält man das Kupfersalz des Cumylglycins als grünen flockigen Niederschlag. Kristallinisch scheidet es sich aus, wenn man in einer sauren Lösung des Glycins die für die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_2 (CH_3)_3 NHCH_2 COO \\ G_6 H_2 (CH_3)_3 NHCH_2 COO \end{matrix}\right\rangle Cu$$

berechnete Menge Kupferhydroxyd löst.

Die Analyse gab folgende Daten:
Angewendete Substanz = 0,1048 g.
Erhaltenes Cu O = 0,0181 g.
Gefunden = 13,8% Cu.
Berechnet = 14,21% Cu.

Aus allen seinen Salzen läßt sich das Cumylglycin zurückerhalten und zwar aus den Alkalisalzen und dem Ammoniumsalz durch Neutralisation mit Essigsäure, aus dem Kupfersalz nach Fällen des Metalles mit Schwefelwasserstoff.

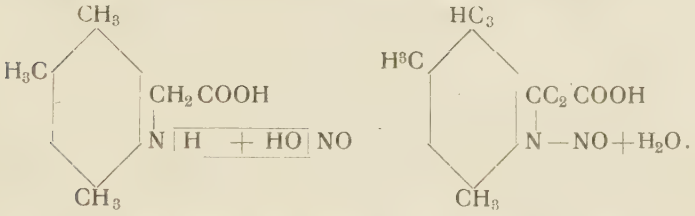
12. Die Darstellung des Cumylglycinnitrosamins.

Sekundäre Amine werden beim Behandeln mit salpetriger Säure in Nitrosamine verwandelt:

$$(Cn H_2 n+_1)_2 N H + HO|NO$$
$$(Cn H_2 n+_1)_2 N—NO + H_2 O.$$

Da das Cumylglycin ebenfalls ein sekundäres Amin darstellt, so war theoretisch die Bildung des entspre-

chenden Nitrosamins nach folgender Gleichung zu erwarten:



Zur Gewinnung desselben wurde das Cumylglycin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt.

Der Körper konnte jedoch trotz mehrfacher Änderung der Versuchsbindungen nur als Harz erhalten werden. Trotzdem dieses die Liebermannsche Reaktion sehr gut zeigte, konnte auf keine Weise irgend ein zur näheren Untersuchung geeigneter Körper daraus isoliert werden.

Beim Zufließenlassen der Natriumnitritlösung schien es fast, als ob ein weißer Körper momentan kristallinisch ausfiel. Doch trat gleichzeitig Verharzung ein.

Es mag dieser negative Verlauf der Reaktion mit der neben dem Aminstickstoff in Orthostellung vorhandenen $-CH_3$ Gruppe zusammenhängen. Emil Diepolder [1]) stellte fest, daß zwar das p-Tolylglycin ein gut zu isolierendes Nitrosamin lieferte, das o-Tolylglycinnitrosamin jedoch nur als Harz erhalten werden konnte.

13. Die Herstellung einer Indigoleukoschmelze aus Cumylglycinalkali.

Auch die Literatur, die sich mit der Gewinnung von Indigoleukoschmelzen befaßt, ist im Laufe der Zeit ziemlich umfangreich geworden.

Seit Heumann durch Behandlung von Phenylglykokoll mit schmelzendem Alkali Indigo erhalten hat, [2])

---

[1]) Inaugural-Dissertation

[2]) Ber. 23. p, 3043, 3431. Ber. 26. p. 225. Jorn. prakt Chemie 43. p. 111, 57 p. 198

sind eine Reihe Abhandlungen, zum Teil in Patentform, erschienen, die die Verbesserung der Farbstoffausbeute erstreben. Die wichtigsten derselben, die sich auf die Gewinnung aus Phenyl- und homologen Glycinen beziehen, seien hier kurz angeführt:

Die ersten Versuche in dieser Richtung bestanden lediglich in einem Zusammenschmelzen der Glycine mit Ätzalkalien [1]) und Oxydation der daraus mit Wasser erhaltenen alkalischen Lösung mittels Durchleiten von Luft.

Als nächste Verbesserung ist der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im D. R. P. 63310 angegebene Zusatz von gebranntem Kalk anzusehen. [2])

Da auch dieser Zusatz die Ausbeute nicht genügend erhöhte, war man zunächst gezwungen, diesen einfachsten Weg zur Gewinnung von Indigo zu verlassen und durch den in der Technik gewundeneren über die Anthranilsäure zu ersetzen. Wie die chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., im D. R. P. 138903 feststellte, gelingt es, die Indigoausbeute beim Verschmelzen des Phenylglycins wesentlich zu steigern, wenn man die Alkalischmelze in Gegenwart eines Alkoholates zur Ausführung bringt. [3])

Durch Verschmelzen von Phenylglycin mit Alkaliamiden und Oxydation des gebildeten Leukokörpers in Gegenwart von Alkalinitraten sucht das D. R. P. 149638, Farbwerke Meister Lucius und Brüning, die Bildung von Nebenprodukten zu verhüten. [4])

Dr. L. Lilienfeld, Wien, leitet während der Condensation außerhalb der Reaktionsmischung erzeugtes Ammoniak über oder durch das Reaktionsgemisch. [5])

[1] D. R. P. 58276 Badische Anilin u. Sodafabrik. Frdl. III p. 276.
D. R. P. 61711 dieselbe Frdl. III. p. 277.
D. R. P. 61712 dieselbe Frdl. III. p. 277.
[2]) Frdl. III. p. 279.
[3]) Frdl. VII. p. 264.
[4]) Frdl. VII. p. 271.
[5]) Frdl. VII. p. 267.

Nach Angabe des D. R. P. 142700, deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., soll die Schmelze unter Ausschluß jeglicher Luftfeuchtigkeit mit Bariumoxyd ausgeführt werden. [1])

Die D. R. P. 163039, 166974, 166813, 166214 der Farbwerke Meister Lucius und Brüning beschreiben die Anwendung von Alkali-, Erdalkalimetallen, deren Legierungen oder Wasserstoffverbindungen, von Erdalkalinitriden oder Metallkarbiden. [2])

Das D. R. P. 180394 (D. Gold und Silberscheideanst. vorm. Rößler) lehrt die Anwendung von Ätzkali, Ätznatron und metallischem Natrium während dem Durchleiten von Ammoniak. [3])

Das D. R. P. 179933 (Bad. Anilin- und Sodafabrik) empfiehlt Verwendung von vollständig wasserfreien Condensationsmitteln und Erhitzen über 220 °. [4])

In den Patenten und Patentanmeldungen: 165691, 36266, 37584, 38002 beschreibt die Baseler chem. Fabrik das Schmelzen der Alkalisalze des Glycins mit Ätznatron und Natriumoxyd resp. unter Zusatz von Natriumalkoholat oder Zusatz von Alkohol und Natrium, [5]) oder primären oder sekundären aromatischen Aminen.

Durchleiten von sauerstoffreien eventuell reduzierend wirkenden Gasen oder Ausführung der Schmelze unter vermindertem Druck auch Zusatz von Magnesium gibt in den D. R. P. 179759, 189821 Dr. L. Lilienfeld, Wien, an. [6])

Originell sind Angaben von Felix Becker, Friedenau, wonach man Phenylglycin mit schmelzendem Dialkalicyanamid mit oder ohne Verwendung eines gegen das

---

[1]) Frdl. VII. p. 265
[2]) Frdl. VIII. p. 404, 405, 406, 407
[3]) Frdl. VIII. p. 408
[4]) Frdl. VIII. p. 413
[5]) Frdl. VIII. p. 415, 416, 417
[6]) Frdl. VIII. p. 418, 420, 425

Glycin inerten Schmelzmittels, wie Cyannatrium, zusammenschmilzt. [1])

Die zwei D. R. P. 212845, 215049, Bad. Anilin- und Sodafabrik, geben Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, darin bestehend, daß man mit Kalium- oder Natriumoxyd, unter Zusatz von Oxyden der Erdalkalimetalle und Ätznatron oder Natrium und Kalium, erhitzt. [2])

Bei Gegenwart von Formamid mit oder ohne gleichzeitiger Verwendung von anderen Zusätzen, wie Natriumoxyd, Cyankali und Ätzkalien, kann man nach der Patentanm. G. 23343 der Gesellschaft für chem. Industrie, Basel, arbeiten. [3])

Endlich sei noch der von Dr. Hans Belart, Huddensfield, England, angewendeten Methode gedacht, die Schmelze bei Gegenwart von Arylaminen auszuführen. [4])

Die Oxydation der erhaltenen Indoxylverbindungen kann auch in saurer Lösung mit Eisenchlorid vorgenommen werden.

Mit Cumylglycin oder dessen Salzen wurden nun fast alle die oben angeführten Methoden durchprobiert, jedoch keine gute Ausbeute erzielt, zum Teil überhaupt keine Indoxylverbindung erhalten.

Das Letztere war der Fall beim Zusammenschmelzen des Cumylglycins mit Ätzalkalien. Es entwichen hierbei leicht brennbare Dämpfe; die charakteristische Gelbrotfärbung wie bei den Indigoleukoschmelzen trat nur momentan auf — auf keine Art konnte jedoch das entstandene Indoxyl festgehalten werden.

Die offenbare leichte Zersetzlichkeit des freien Cumylglycins führte dann zur alleinigen Anwendung seiner Alkalisalze bei den Schmelzreaktionen.

---

[1]) Frdl. VIII. p. 423
[2]) Frdl. IX. p. 513, 514
[3]) Frdl. IX. p. 516
[4]) Frdl. IX. p. 516

Die Indoxylbildung trat nun zwar etwas sicherer auf, doch immer nur in vollständig ungenügender Ausbeute.

Die teilweise Zersetzung der entstandenen Indoxylverbindungen verhinderte auch ein Zusatz von Alkoholat oder die Anwendung von Alkaliamid anstatt der Ätzalkalien nicht. Der Austausch der Letzteren gegen Bariumoxyd, sowie ein Zusatz von gebranntem Kalk halfen dem Übelstande ebenfalls nicht ab.

Die beste Ausbeute ergab ein Versuch, der einem in neuester Zeit in der Chemikerzeitung beschriebenen Verfahren nachgebildet wurde.[1])

Es wurden zu diesem Zwecke 10 Teile Cumylglycinkali in einer Lösung von ca. 15 Teilen reinem Natriumhydroxyd in ca. 8 Teilen Wasser aufgelöst und die Lösung auf dem Wasserbade unter fortwährendem Rühren zur staubigen Trockne eingedampft. Das gut pulverisierte Salzgemisch wurde hierauf, ebenfalls unter fortwährendem Rühren, in 10 Teile auf 240—250° erhitztes Paraffin (Schmelzpunkt 60°) eingetragen. Allmählich trat hierbei die bekannte Gelbrotfärbung der Schmelze auf, worauf die Reaktion unterbrochen wurde. Nach Zufügen von Natriumhydrosulfit und Aufkochen mit Wasser wurde durch ein nasses Filter filtriert und aus dem erhaltenen Filtrat durch Oxydation mit Sauerstoff der Indigo gefällt.

Nach dem oben beschriebenen Versuch schien eine gute Mischung des Cumylglycinsalzes mit dem Natron, sowie Luftabschluß (hier durch das geschmolzene Paraffin erzielt) günstig auf die Bildung von Indoxylverbindungen einzuwirken. Die verhältnismäßig gute Ausbeute mußte jedoch auch dem Umstande zugeschrieben werden, daß die Reaktion auf dem Höhepunkte der Indoxylbildung momentan unterbrochen wurde. Ein, wenn auch noch so kurzes Weitererhitzen der Schmelze hatte

---

[1]) Chem. Z. 1911. No. 82.

die sofortige Zersetzung eines Teiles der Indoxylverbindungen zur Folge. Auch eine nur um wenige Grade höhere Temperatur als 260° führte diese Zersetzung herbei.

Diesem Verhalten der Cumylindoxylverbindungen muß es daher zur Last gelegt werden, wenn alle jene Versuche, die sich auf die Erfahrungen bei den gewöhnlichen Indigoleukoschmelzen stützten, fehlschlugen oder durch geringe Ausbeuten enttäuschten.

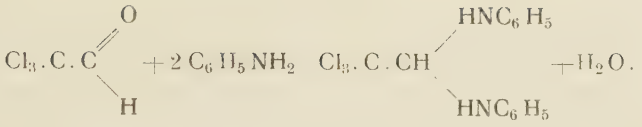
Es sei nun noch kurz eines Versuches gedacht, der in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden in einem kleinen, mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel zunächst 300 g eines aus molekularen Mengen Kali und Natron bestehenden Gemisches, durch Eintauchen des Kessels in ein bei 250—260° schmelzendes Metallbad (Blei-Zinnlegierung), zusammengeschmolzen und vollständig entwässert. In die flüssige Masse wurden alsdann unter stetem Rühren 30 g Cumylglycinalkali (ebenfalls absolut trocken) allmählich eingetragen, nachdem der Kessel vorher vollständig mit Stickstoff gefüllt worden war. Die Ausbeute an Indoxylverbindungen war auch bei diesem Versuche nur gering. Es konnte dies wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Schmelzreaktion in dem eisernen Kessel nicht genügend beobachtet werden konnte und dieselbe deshalb wohl nicht im geeigneten Moment unterbrochen worden war.

14. Die Verfahren zur Darstellung des hexamethylierten Indigos nach der Sandmeyerschen Indigosynthese.

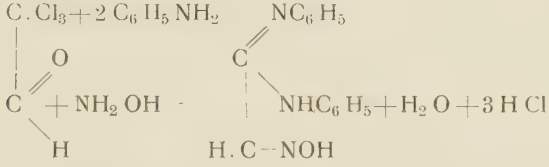
Otto Wallach hatte gefunden, daß Chloral und Anilin unter Bildung von Trichloräthylidendiphenylamin aufeinander reagieren:[1])

[1]) Ber. 5 p. 251

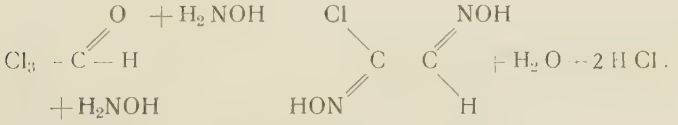


Das gleiche ist der Fall bei Anwendung von Chloralhydrat.

V. Meyer stellte nun fest, daß die Reaktion bei Gegenwart von salzsaurem Hydroxylamin ganz anders verläuft.[1]) Es bildet sich nämlich zuerst ein Trichloraldoxim. Dadurch wird die Alchydgruppe vor der Einwirkung des Anilins geschützt und die Reaktionsfähigkeit der trichlorierten Methylgruppe derart erhöht, daß alles Chlor mit Anilin reagiert.



Den entstandenen Körper bezeichnet man als Isonitrosoäthenyldiphenylamidin. Kein Analogiefall für ein solches Verhalten des Trichloraldoxims war sowohl gegenüber Ammoniak, fetten, wie aromatischen Aminen bis dahin bekannt. Untersuchungen von E. Nägeli zeigten zwar die Bildung eines Monochlorglyoxims aus Chloral und Hydroxylamin:[2])

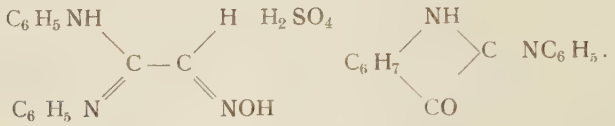


wovon nach A. Hantzsch zwei stereoisomere Formen, das Chloramphi- und das Chlorantiglyoxim bestehen.[3]) Bei Einwirkung von Ammoniak entsteht jedoch aus dem Ersteren nur ein Ammoniumsalz, während sich das zweite

[1]) Liebigs Ann. 264 p. 118
[2]) Ber. 14 p. 499
[3]) Ber. 25 p. 710

explosionsartig zersetzt. Jedenfalls läßt sich das dritte Chloratom wie in dem vorliegenden Fall nicht ersetzen.[1])

Das oben beschriebene Isonitrosoäthenyldiphenylamidin ist nun durch die Tatsache bekannt, daß es sich durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zu α Isatinanilid kondensieren läßt, welch letzteres auf bequeme Art sowohl in Isatin als auch in Indigo sich überführen läßt.[2])



Die Firma Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, hat dieses Verfahren patentamtlich geschützt.[3]) (D. R. P. 11348.)

Es sei nun seine Anwendung zur Darstellung des Cumylindigos beschrieben:

7 g salzsaures Hydroxylamin, 17 g Chloralhydrat, 68 g Pseudocumidin und 30 g Wasser wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler und unter fleißigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Das Chloralhydrat wurde dabei in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Das Gemisch bildete nun zwei Schichten, die auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht vollständig zum Verschwinden zu bringen waren. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit starker Natronlauge und Eiswasser behandelt. Es schieden sich hierbei die in Alkali unlöslichen Produkte ab, zum Teil in Harzform. Sie wurden durch Filtration vom Löslichen getrennt. Durch Extraktion mit Äther wurde dann das ausgeschiedene Pseudocumidin völlig entfernt. Die jetzt bleibende alkalische Lösung mußte das Isonitrosoäthenyldicumylamidin enthalten. Vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure

---

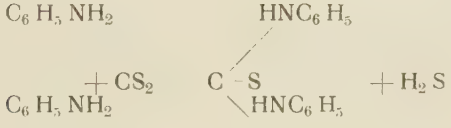
[1]) Frdl. VI. p. 573

[2]) D. R. P. 113981. Joh. Rud. Geigy & Co. Basel. Frdl. VI. p. 575

[3]) Frdl. VI. p. 573

förderte nach einiger Zeit auch einen kleinen Teil eines gelben Körpers zutage, der abfiltriert werden konnte. Er war in Äther löslich. Um ihn zu identifizieren, wurde er auf eine später noch genau beschriebene Art mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, dann abgekühlt, die erhaltene Lösung in gutgekühlte Sodalösung eingetragen, wodurch das ebenfalls später genau charakterisierte α Isatincumidid erhalten werden konnte. Die Ausbeute an Isonitrosoäthenyldicumylamidin war jedoch so gering, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen wurde. Die oben angegebenen Formeln sind bei Ersatz der Phenyl- durch Cumylgruppen ohne weiteres auf die sich vom Cumidin ableitenden Körper anwendbar. Nach diesem fehlgeschlagenen Versuche wurde der eigentliche Weg der Sandmeyerschen Indigosynthese betreten. Sandmeyer führte seine Versuche in der Fabrik der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel aus, die auch dieses Verfahren in einer Reihe von Patenten schützen ließ.[1]) Der Gang des Verfahrens ist im allgemeinen etwa folgender:

Ausgangsmaterial ist das Thiokarbanilid, welches aus Anilin und Schwefelkohlenstoff auf bekannte Art erhalten werden kann.[2])



Das Karbodiphenylimid $C_6H_5N = C = NC_6H_5$, welches Weith durch Entschwefeln von Thiokarbanilid darstellte[3]) (in Benzollösung mittels Quecksilberoxyd) ver-

---

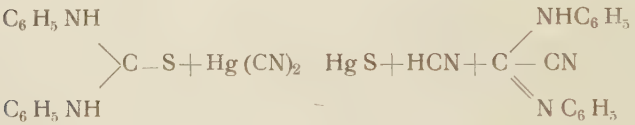
[1]) D. R. P. 115169 Frdl. 574
D. R. P. 113978 Frdl. 576
D. R. P. 113980 Frdl. 578

[2]) Gattermann, Praxis d. org. Chemie, 9. Aufl. p. 203
Ber. 32 p. 2245

[3]) Ber. 7 p. 1306

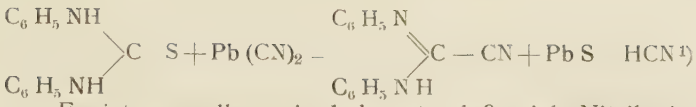
einigt sich nach Laubenheimer in noch unpolymerisiertem Zustande mit wasserfreier Blausäure zu einer als Hydrocyancarbodiphenylimid bezeichneten Verbindung:[1])

Direkt aus Thiokarbanilid konnte Laubenheimer dasselbe durch 8—10tägiges Kochen in alkoholischer Lösung mit Quecksilbercyanid erhalten:



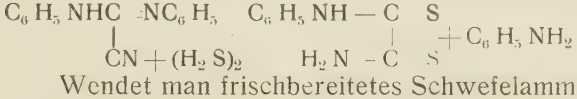
Es wurde nun gefunden, daß bei Einwirkung einer wässerigen Cyankalilösung auf eine alkoholische Lösung von Karbodiphenylimid dasselbe momentan in Hydrocyankarbodiphenylimid übergeht, die Blausäure also in schwach alkalischer Lösung unvergleichlich schneller in Reaktion tritt als in Form der freien Säure. Ferner machte man die Erfahrung, daß sich die Entschwefelung des Thiokarbanilids bei Gegenwart von Cyankalium mit Hilfe von Bleiverbindungen, wie Bleioxyd, Bleihydroxyd oder basischen Bleisalzen bewerkstelligen läßt, wobei dieselben den entstehenden Schwefelwasserstoff binden. Außerdem ist dem entstehenden Karbodiphenylimid die Möglichkeit genommen, sich zu polymerisieren, weil es im status nascendi dem vorhandenen Cyankali die Blausäure entzieht und sich damit verbindet. Die Entschwefelung des Thiokarbanilids und die Anlagerung von Blausäure in alkalischer Lösung an das Karbodiphenylimid läßt sich somit schnell und quantitativ in einer Reaktion ausführen.

[1]) Ber 13 p. 2155

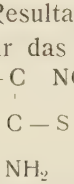


Es ist nun allgemein bekannt, daß sich Nitrile in Thioamide überführen lassen, indem man ihre alkoholische mit etwas Ammoniak versetzte Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann verschlossen längere Zeit stehen läßt. [2])

Wendet man dieses Verfahren auf das Hydrocyankarbodiphenylimid an, so schreitet die Reaktion bis zur Bildung von phenyliertem Rubeanwasserstoff fort.

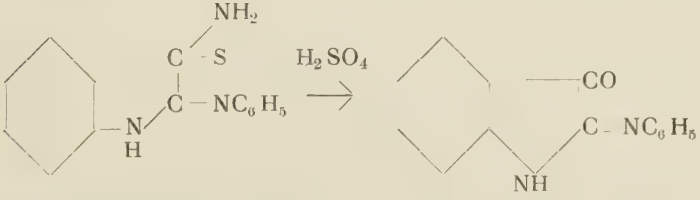


Wendet man frischbereitetes Schwefelammonium an, so bekommt man dasselbe Resultat, mit gelbem Schwefelammonium jedoch nur mehr das erwartete Thioamid.



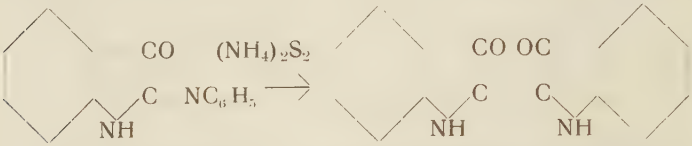
Da die Gelbfärbung des Schwefelammoniums auf einer Bildung von Ammondisulfid beruht, so scheint diese Verbindung die Entstehung des Thioamids herbeizuführen, ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd Nitrile in Säureamide verwandelt. [1])

Das eben beschriebene Thioamid zeigte nun die interessante Eigenschaft wie das Isonitrosoäthenyldiphenylamidin mit konzentrierter Schwefelsäure und Erwärmen auf ca. 95 ° in α Isatinanilid überzugehen.



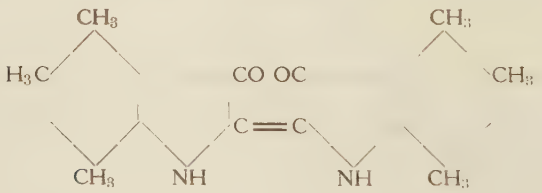
[1]) Frdl. VI. p. 574 D. R. P. 115169 Joh. Rud. Geigy, Basel
[2]) Ann. 184 p. 292. Bernthsen und Ber. 23 p. 158 S. Gabriel und Ph. Heymann
[3]) Frdl. VI. p. 576 D. R. P. 113978 Joh. Rud. Geigy, Base

Dieser Körper läßt sich dann durch Reduktion mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff in Indigo überführen.[1])



Die Entdeckung der letzteren Reaktion verdanken wir A. v. Baeyer, der in seinen grundlegenden Arbeiten über den Indigo nachwies, daß gewisse Derivate des Isatins, wie z. B. Isatinchlorid, das Pseudoisatin-α-oxim, die Isatinäther, durch gemäßigte Reduktion, vorzüglich mit Schwefelammonium sich in Indigo überführen lassen.[2])

Überraschend gut eignete sich die Sandmeyersche Indigosynthese zur Darstellung des Hexamethylindigos.



15. Die Darstellung von Thiokarbcumidid.

Dieser in der Literatur bereits beschriebene Körper wurde nach einer Vorschrift für Thiokarbanilid wie folgt dargestellt:[3])

60 g Pseudocumidin in 50 g Alkohol gelöst und mit 10 g Ätzkali und 50 g Schwefelkohlenstoff versetzt, wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler 4 Stunden erhitzt. Das Gemisch erstarrte sofort beim Abkühlen zu

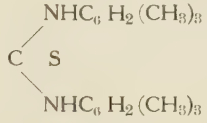
[1]) Frdl. VI. p. 578 D. R. P. 113980 Joh. Rud. Geigy, Basel
Frdl. VI. p. 583 D. R. P. 119280 Joh. Rud. Geigy, Basel
Frdl. VIII. p. 425 D. R. R. 175423 Dr. Bahlen, Hamburg
[2]) Ber. 11 p. 1297, 12 p. 457, 16 p. 2203
[3]) Gattermann. Praxis des org. Chemikers Auflag. IX. p. 203.

einer weißen Masse. Der überschüssige Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurde jetzt abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf einem Tonteller getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol konnten farblose Blättchen des Thiokarbcumidids erhalten werden, die bei 143,5 ° schmolzen (Literaturang. 146 °. [1]) Ausbeute 85%.

Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1702 g.
Gefundenes Wasser = 0,1159 g.
Gefundenes CO_2 = 0,4550 g.
Gefunden = 7,62% H. Berechnet = 7,69% H.
Gefunden = 72,91% C. Berechnet = 73,07% C.

Es ergibt sich somit die Formel:



16. Die Darstellung des Hydrocyankarbodicumylimids.

Die Darstellung des Hydrocyankarbodicumylimids gelang nach Vorschrift des Patents der Firma Joh. Rud. Geigy, Basel, für den Phenylkörper. [2])

Es wurden zu diesem Zwecke in einem mit Rührer versehenen Gefäß 7 g Cyankali in 20 g Wasser gelöst und hierauf 30 g Bleiweiß zugefügt. Dann weiter 30 g Thiocarbcumidid und 50 g Alkohol hineingerührt und die ganze Masse unter beständigem Rühren langsam auf 50 bis 60 ° erwärmt und einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach und nach tiefschwarz (vom entstandenen Bleisulfid herrührend). Als eine abfiltrierte Probe mit Bleiweiß gekocht, dieses nicht mehr schwärzte, wurde die Reaktion unterbrochen. Nach dem Abkühlen konnte das Gemisch vom Bleisulfid und Hydrocyankörper abfiltriert und getrocknet werden. Die Trennung der beiden Kör-

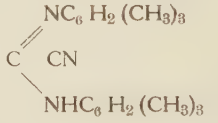
[1]) Frdl. VI 574
[2]) Frdl. VI. D. R. P. 116563 p. 575 Joh. Rud. Geigy, Basel

per erfolgte durch Extraktion mit Alkohol. Aus der erhaltenen alkoholischen Lösung kristallisierte das Hydrocyankarbodicumylimid in langen goldgelben, seidenglänzenden Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 85%. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers lag bei 137°.

Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1756 g	Angewendete Substanz 0,1842 g
Ersaltener N 21,5 ccm	Gefundenes CO_2 0,5313 g
Barometerstand = 721 mm	Gefundenes H_2O 0,1240 g
Temperatur = 20°	Gefunden 78,67% C.
Gefunden 13,53% N.	Gefunden 7,53% H.
Berechnet = 13,77% N.	Berechnet = 7,54% H, 78,68% C

Die daraus aufgestellte Formel ist:



17. Die Darstellung des Thioamides

aus dem eben beschriebenen Hydrocyankörper vollzog sich sehr langsam. Es diente auch hier als Vorbild ein Patent von Joh. Rud. Geigy, Basel. [1])

In 45 g einer 25%igen Ammoniaklösung wurden 3,5 g Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann in dieser farblosen Lösung 2,5 g Schwefel aufgelöst, wodurch sich dieselbe intensiv braun färbte.

Nach der Patentvorschrift läßt man nun diese Lösung auf den feinpulverisierten Hydrocyankörper einwirken. Das Hydrocyankarbodicumylimid besitzt aber eine asbestartige Struktur, die ein Pulverisieren ausschließt und als Zerkleinerungsmethode nur ein Zerzupfen übrig läßt. Der schon erwähnte, äußerst langsame Verlauf der Reaktion ist nur eine Folge dieser eigentümlichen Eigenschaft des neuen Hydrocyankörpers.

[1]) Frdl. VI. p. 576

20 g desselben wurden also zerzupft und dann mit der oben beschriebenen gelben Schwefelammoniumlösung versetzt und mit einem Rührwerk tüchtig durcheinandergerührt, während die Temperatur auf 25—35 ° gehalten wurde. Es ließ sich nun durch genaues Beobachten feststellen, daß das Schwefelammonium die herumschwimmenden Faserteilchen und Nädelchen des Hydrocyankarbodicumylimids nur schwer angriff, da eine äußerlich sich bildende Schicht von Thioamid die inneren Teile vor einer weiteren Einwirkung teilweise schützte. Die Vollendung der Reaktion gab sich darin zu erkennen, daß die Fasern und Nadeln vollständig zerfielen. Dies war nach 8—10tägiger Einwirkungsdauer des gelben Schwefelammoniums der Fall. Das erhaltene Thioamid ließ sich aus Alkohol umkristallisieren und bildete dann schöne gelbe, starkglänzende Kriställchen vom Schmelzpunkt 162 °. Die Ausbeute betrug ca. 90%.

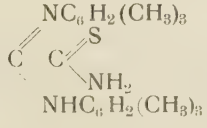
Schwefelbestimmung:

Angewendete Substanz = 0,1643 g.
Erhaltenes $BaSO_4$ = 0,1137 g.
Gefunden = 9,5 % S.
Berechnet = 9,44% S.

Stickstoffbestimmung:

Angewendete Substanz = 0,1713 g.
Erhaltener N = 19,3 ccm.
Barometerstand = 720 mm.
Temperatur = 20 °.
Gefunden = 12,4 % N.
Berechnet = 12,38% N.

Nach diesen Analysenresultaten kommt dem Thioamid des Hydrocyankarbodicumylimids die folgende Formel zu:



Das soeben beschriebene Verfahren ließ sich dadurch etwas beschleunigen, daß immer nach ca. 6stündigem Rühren die Reaktion unterbrochen wurde. Die gelbe Schwefelammoniumlösung wurde dann abfiltriert, der feste Körper (das Gemisch von Hydrocyankarbodicumylimid und seinem Thioamid) von neuem zerkleinert und dann weiter der Einwirkung des gelben Schwefelammoniums ausgesetzt. Eine wesentliche Abkürzung der Reaktionsdauer konnte hiemit jedoch nicht erreicht werden. Ein glatter und schneller Verlauf der Reaktion wurde wie folgt erzielt:

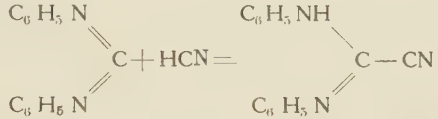
Zunächst wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Alkohol eine ammoniakalische Alkohollösung hergestellt. In dieser Lösung konnte das Hydrocyankarbodicumylimid leicht aufgelöst werden. In einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurde jetzt in die so gewonnene Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad auf 30—35 °, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die zuerst hellgelbe Flüssigkeit färbte sich allmählich immer mehr braun. Als keine Dunklerfärbung mehr zu konstatieren war, wurde die Reaktion unterbrochen. Nach mehrstündigem Stehen hatte eine Kristallabscheidung eingesetzt, die nach 24 Stunden bedeutend geworden war und eine ca. 85%ige Ausbeute an Thioamid lieferte. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes betrug 162 °; ein Umkristallisieren war daher entbehrlich. Die Bildung von Rubeanwasserstoff, wie sie in der theoretischen Einführung in dieses Kapitel beschrieben ist, trat also nicht ein.

18. Die Darstellung des α Isatincumidids.

Die leichte Überführbarkeit des Isonitrosoäthenyldiphenylamidins in α Isatinanilid, die schon früher erwähnt wurde und auch mit dem Isonitrosoäthenyldicumylamidin gelang, ließ vermuten, daß auch das nach der Sandmeyerschen Indigosynthese erhaltene Thioamid aus Cumidin hiezu befähigt sein würde.

Zur Geschichte der Darstellung des α Isatinanilids sei folgendes bemerkt:

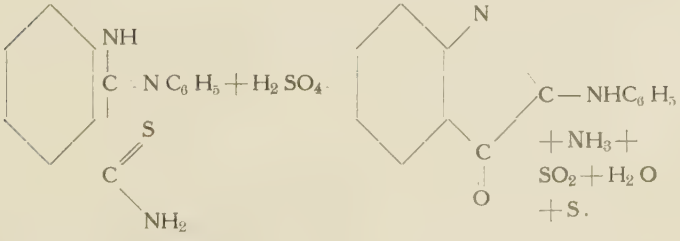
Laubenheimer stellte durch Anlagerung von Blausäure an das Karbodiphenylimid das nach ihm benannte Cyanid her.[1])



Er gibt als Charakteristikum für dasselbe an, daß es beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotgefärbte Lösung gebe, die auch auf Zusatz von Wasser klar bleibe. Gießt man von dieser Lösung einige Tropfen in Natronlauge, so erhalte man eine intensiv blaugefärbte Flüssigkeit, deren Färbung aber nach und nach wieder verschwinde.

Die auffallende Übereinstimmung der Farbenerscheinungen dieser Reaktion mit denen, welche beim Erwärmen von Isonitrosoäthenyldiphenylamidin mit konzentrierter Schwefelsäure eintraten, führten schließlich zur Isolierung des α Isatinanilids, jedoch in ungenügender Ausbeute. Das gleiche gilt auch für das Hydrocyankarbodiphenylimid.

Eine annähernd quantitative Ausbeute an α Isatinanilid wird jedoch aus dem, aus letzterem zu erhaltenden Thioamid gewonnen. Unter Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff (welch letzterer jedoch sofort mit der Schwefelsäure in Schwefel und Schwefeldioxyd sich umsetzt) tritt Ringschluß ein.[2])



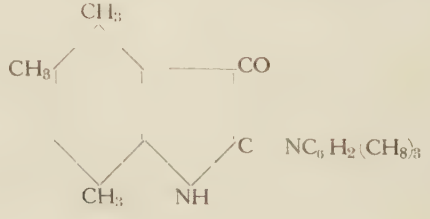
[1]) Ber. 13 p. 2155

[2]) Frdl. VI. p. 578 D. R. P. 113980. Joh. Rud. Geigy, Basel

Auch das aus dem Hydrocyankarbodicumylimid hergestellte Thioamid ließ sich glatt in α Isatincumidid verwandeln. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Thioamid nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsiccator in 40 g konzentrierte Schwefelsäure portionenweise unter beständigem Rühren eingetragen. Die Temperatur der auf 80° erwärmten Schwefelsäure stieg hiebei auf über 90° und es wurde darum Sorge getragen, daß sie 95° nicht überschritt. Unter lebhafter Schwefeldioxydentwicklung löste sich das Thioamid mit grünlich blauer Farbe auf, die aber alsbald in ein dunkles Rot umschlug, welches sich endlich in konstantes Gelbrot verwandelte. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch etwa eine halbe Stunde unter stetem Rühren auf 105—110° erhitzt und dann das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen.

Das derart erhaltene konzentriert schwefelsaure Reaktionsgemisch konnte nun vorsichtig in mit Eis gekühlte Sodalösung eingetragen werden. Das entstandene α Isatincumidid schied sich hiebei in schön dunkelviolett gefärbten Flocken aus, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden. Sie lösten sich dann in Alkohol mit brauner, in Benzol charakteristisch himbeerroter Farbe auf, waren jedoch aus keinem der beiden Lösungsmittel kristallisiert zu erhalten. Auch alle anderen organischen Lösungsmittel, wie Anilin, Nitrobenzol etc. versagten in dieser Hinsicht. So mußte denn mit dem aus Alkohol oder Benzol ausgefallenen fein kristallinischen Produkt vorlieb genommen werden.

Nach den folgend angeführten Analysenresultaten besitzt der neue Körper die Konstitution:



Stickstoffbestimmung:

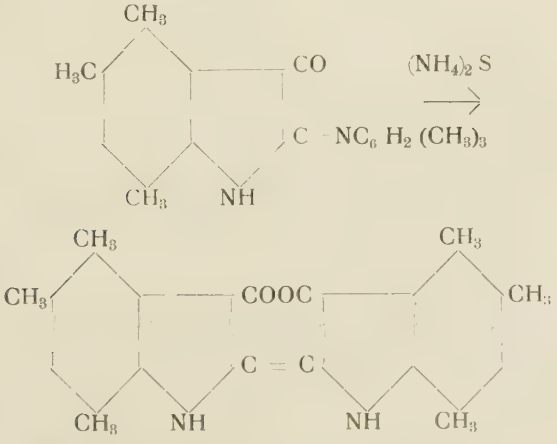
Angewandte Substanz = 0,1047 g.
Erhaltener N = 9 ccm.
Barometerstand = 708 mm.
Temperatur = 16 °.
Gefunden = 9,4 % N.
Berechnet = 9,15% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1275 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,3662 g.
Erhaltenes H_2O = 0,0801 g.
Gefunden = 78,33% C., 7,03% H.
Berechnet = 78,43% C., 7,18% H.

19. Die Darstellung des Hexamethylindigos.

Es ist schon erwähnt worden, daß sich manche Derivate des Isatins durch gemäßigte Reduktion in Indigo überführen lassen.[1]) Zu diesen Isatinderivaten gehört auch das α Isatinanilid, welches dabei, wenn rein, fast quantitativ sich umsetzt. Das α Isatincumidid zeigte dasselbe Verhalten, wobei sich der Hexamethylindigo bildete.



[1]) Ber. 11 p. 1297; 12 p. 457; 16 p. 2203

10 g α Isatincumidid wurden in Alkohol gelöst und in diese Lösung bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die anfänglich tiefbraune Lösung färbte sich dabei nach und nach heller. Nach einigen Stunden Stehen im verschlossenen Gefäß hatte sie sich fast vollständig entfärbt. Das Zusetzen eines Tropfens Natronlauge zu diesem Reaktionsgemisch bewirkte die sofortige Abscheidung des Farbstoffes in blauen Flocken. Diese ließen sich gut abfiltrieren. Die Ausbeute betrug 9,7 g.

Das oben beschriebene Verfahren ist dem D. R. P. 175423 (Dr. Arnold Bahtjen, Hamburg) nachgebildet. [1])

Ein gleich gutes Resultat lieferte jedoch auch die von der Firma Joh. Rud. Geigy im D. R. P. 119289 angeführte Verwendung von Schwefelammonium: [2])

In eine erwärmte Lösung von 10 g α Isatincumidid in ca. 40 g Alkohol wurde unter Rühren rasch 30 g einer frischbereiteten Schwefelammoniumlösung einfließen gelassen. Es erfolgte momentan die Abscheidung des Indigos in Flocken. Beim Erwärmen der Mischung verstärkte sie sich noch, während sich der Farbstoff scharf von der überstehenden klaren gelben Lösung trennte. Die Ausbeute betrug ebenfalls ca. 9 g.

Zu Analysenzwecken wurde ein Teil des erhaltenen Indigos in Anilin gelöst; aus dieser Lösung kristallisierten beim Erkalten stark kupferglänzende Nadeln des Hexamethylindigos aus.

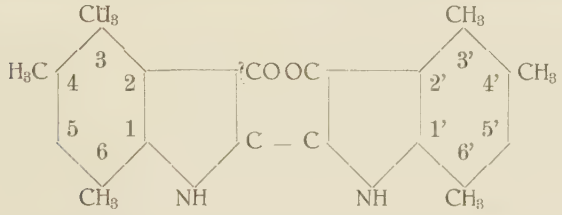
Dieselben wurden abfiltriert, mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, hierauf auf einem Tonteller und dann im Vakuumexsiccator getrocknet und so eine analysenreine Substanz erhalten.

Angewandte Substanz = 0,1473 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,4121 g.
Erhaltenes H_2O = 0,0820 g.
Gefunden = 76,3% C. 6,23% H.
Berechnet = 76,3% C. 6,35% H.

[1]) Frdl. VIII. p. 425
[2]) Frdl. VI. p. 533

20. Die Eigenschaften des Hexamethylindigos.

Die einzige aufgefundene Literaturangabe über diesen Farbstoff stammt von M. Kuhara und M. Chikashigé.[1]) Sie stellten ihn durch Schmelzen von Kali mit Chloracetpseudocumidin (Chloracetchlorid plus Pseudocumidin), resp. mit Dipseudocumyldiketopiperazin dar, erhielten ihn jedoch nur in geringer Ausbeute. Sie bezeichnen den Farbstoff als 3463'4'6' Hexamethylindigo.



Da es gelungen war, mittels der Sandmeyerschen Indigosynthese eine gute Ausbeute zu erzielen, wurden die Eigenschaften näher studiert.

Das Aussehen des hexamethylierten Indigos unterscheidet sich auf den ersten Blick nicht von dem des gewöhnlichen Indigos. Beim näheren Zusehen scheinen die stark kupferglänzenden Nadeln des methylierten Farbstoffes eine weniger rötliche Nuance zu haben. Flockig ausgefallen ist die Farbe heller und stumpfer blau. Die Löslichkeitsverhältnisse werden beim Eintritt von Methylgruppen in den Indigoring im allgemeinen besser. Tetramethylindigo ist bereits in Äther, Alkohol und Benzol löslich,[2]) während der gewöhnliche Indigo sich darin nicht löst. Was den Hexamethylindigo betrifft, so wurde folgendes festgestellt:

Er ist wenig löslich in siedendem Alkohol und Äther, ziemlich löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Ligroin, löslich in Anilin und völlig unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, Äther, Ligroin. Wenn man ihn mit

---

[1]) Zentr. Bl. 1902. I. 476

[2]) Beilstein II. Erg. Bd. p. 969

konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so tritt Lösung und Grünfärbung ein. Zum Umkristallisieren aus Anilin ist verhältnismäßig viel von diesem Lösungsmittel erforderlich.

Analog dem Phenyl-, Tolyl- und Xylylindigo sublimiert auch der Cumylindigo; sein Dampf ist violettrot gefärbt.

Chlor oder Brom ließen sich in die zwei noch freien Stellen der Benzolringe des Hexamethylindigos nicht mehr einführen.

Nach längerem Erhitzen von 1 Teil Cumylindigo mit 4 Teilen Pyridinbromid [1]) resultierte eine dunkelbraune feuchte Masse. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, filtriert und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen. Der auf dem Filter zurückbleibende braune Körper zeigte deutlich die Beilsteinsche Halogenprobe nach dem Umkristallisieren aus Alkohol. Um das Präparat analysenrein zu erhalten, wurde es nochmals in Alkohol gelöst, auskristallisieren gelassen und abfiltriert, wodurch ein brauner kristallinischer Körper erhalten werden konnte. Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1511 g.
Erhaltenes Ag Br = 0,1123 g.
Gefunden = 31,63% Br.
Berechnet für Bromisatin = 31,75% Br.

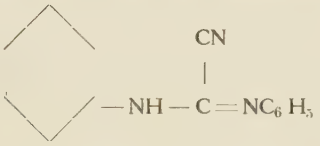
Es trat somit bei dieser Reaktion eine Spaltung des Indigomoleküls ein.

Die Färbeproben, welche die Farbenfabrik vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., in dankenswerter Weise ausgeführt hatte, zeigten durchwegs eine stahlblaue Nuance. Die Färbung erwies sich als säure-, laugen- und seifenecht, leider nicht als chlorecht. Diese letztere Eigenschaft ist wohl auf den Zerfall des Indigomoleküls beim Behandeln mit Halogen zurückzuführen.

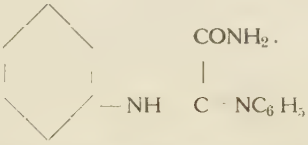
[1]) Frdl. VII. p. 281

21. Die Darstellung des α Isatincumidids aus dem Hydrocyankarbodicumylimid.

Bekanntlich geht der Hydrocyankörper des Anilins

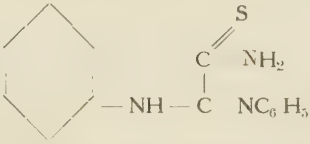


durch Verseifen in

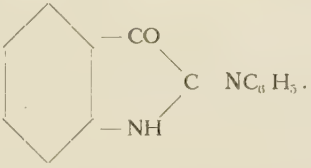


über.

Dieses Amid wiederum liefert mit gelbem Schwefelammonium das Thioamid,



aus welchem mittels konzentrierter Schwefelsäure das α Isatinanilid gebildet wird.

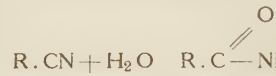


In der Literatur wurde nur ein Fall gefunden, der eine direkte Überführung des Hydrocyankörpers in das betreffende Isatinderivat beschreibt,[1]) nämlich die Darstellung eines Naphthisatins aus α oder β Hydrocyankarbodinaphthylimid. Die Thioamide der α und β Hydrocyankarbodinaphthylimide geben schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure die entsprechenden Naphthisatine. Der

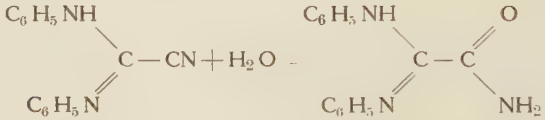
[1]) Frdl. VIII. p. 276 D. R. P. 112019.

Ringschluß tritt bei diesen Körpern also bedeutend leichter ein. α Isatinanilid läßt sich auf solchem Wege jedoch nicht darstellen.

Es nimmt dies umsomehr Wunder, als sich Säureamide allgemein aus Nitrilen durch Wasseranlagerung darstellen lassen, was häufig durch Lösen derselben in konzentrierter Schwefelsäure bewirkt wird. [1])

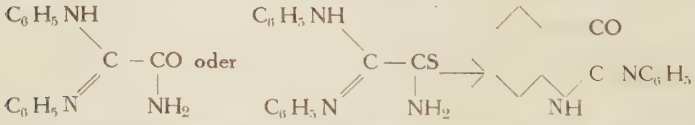


Nach diesen Voraussetzungen müßte sich der Hydrocyankörper in das Amid



umwandeln lassen.

Der Konstitution nach ist nun eigentlich nicht einzusehen, warum letzteres sich schwerer als das Thioamid in das betreffende Isatinderivat überführen lassen sollte.



Der mit Hydrocyankarbodicumylimid in dieser Richtung angestellte Versuch lieferte denn auch eine gute Ausbeute an α Isatincumidid.

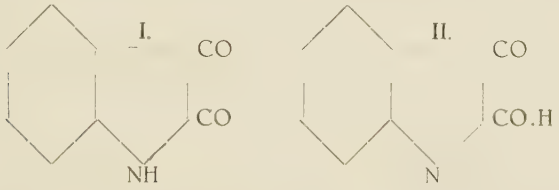
5 g Hydrocyankarbodicumylimid wurden unter beständigem Rühren in 30 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Es trat Lösung unter Grünfärbung ein. Beim allmählichen Erhitzen wurde die Farbe des Reaktionsgemisches dunkler, hellte sich aber schließlich, als die Temperatur auf 90 ° gestiegen war, zu dem bekannten Gelbrot auf. Die Lösung wurde nun noch einige

[1]) J. Schmidt, Lehrb. d. org. Chem. 1906. p. 173. Pinner u. Fuchs B. 10. p. 1061.

Zeit auf ca. 110 ° erwärmt und dann in der schon früher beschriebenen Weise in α Isatincumidid übergeführt. Die Ausbeute an letzterem betrug ca. 90% der Theorie.

22. Das trimethylierte Isatin.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gehört das Isatin zu den tautomeren Verbindungen und reagiert nach den Formeln I oder II

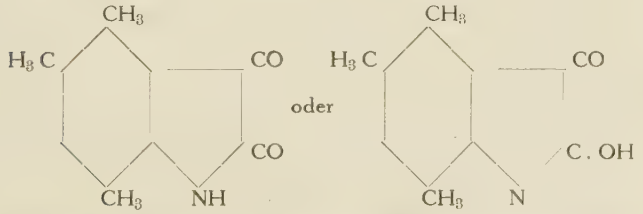


Auch das trimethylierte Isatin zeigte in dieser Beziehung das gleiche Verhalten, wie es sich überhaupt in seinen Eigenschaften ganz als homologes Glied in die Reihe der Isatine einordnen läßt.

Seine Darstellung gelang auf zweierlei Weise und zwar:

1. Durch Oxydation des Hexamethylindigos.
2. Durch Zersetzung von α Isatincumidid mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Trimethylisatin wich also auch hierin keineswegs von seinen Homologen ab. Seine Formel ist:



Die Oxydation des Hexamethylindigos mit Salpetersäure [1]) ging glatt vonstatten. Das Blau des Farbstoffes schlug dabei in der Wärme in Rot um. Das gebildete

[1]) Knop, J. pr. 1865. p. 580. Knape, J. pr. [2] 43. p. 211, Forrer, Ber. 17. p. 976.

Trimethylisatin wurde abfiltriert, in starker Kalilauge gelöst[1]) und durch Fällen mit verdünnter Salzsäure aus dieser Lösung als flockiger roter Niederschlag erhalten. Derselbe wurde abfiltriert und getrocknet. In Alkohol löste er sich mit roter Farbe beim Erhitzen auf und kristallisierte beim Abkühlen in Form von orangeroten Nädelchen aus.

Es ist eine schon länger bekannte Tatsache, daß sich aus α Isatinanilid durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Isatin abspalten läßt. Der Versuch mit α Isatincumidid wurde einem in Friedländers Patentschriften angegebenen Verfahren nachgebildet[2]) (Patent Nr. 113979 Joh. Rud. Geigy & Co., Basel).

In ein Gemisch von 1 Teil Schwefelsäure und 3 Teilen Wasser wurde 1 Teil α Isatincumidid eingetragen und diese Mischung hierauf langsam zum Kochen erhitzt. Es bildete sich hierbei zunächst eine rotviolette syrupartige Masse, die sich allmählich in einen roten Brei umwandelte. Dieser ging dann mit dem Steigen der Temperatur nach und nach in Lösung, worauf sich aber sofort das Cumylisatin in rotorangenen Flocken ausschied. Dieselben wurden abfiltriert und getrocknet. Zur Reinigung wurde das derart erhaltene Rohprodukt wieder in starker Kalilauge gelöst, durch Glaswolle zur Trennung vom unlöslichen Teil filtriert und aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure das Cumylisatin gefällt. Hieraus ließ sich dann durch Umkristallisieren aus Alkohol die analysenreine Substanz gewinnen.

Angewendete Substanz = 0,1228 g.
Erhaltener N = 8,4 ccm.
Barometerstand = 715 mm.
Temperatur = 23°.
Gefunden = 7,42% N.
Berechnet = 7,41% N.

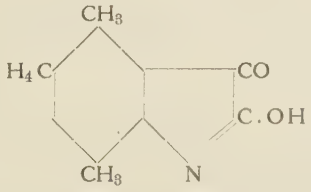
---

[1]) Hofmann 'A. 53. p. 11.
[2]) Frdl. VI. p. 583.

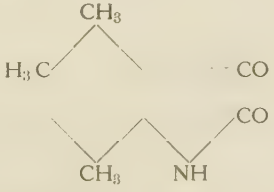
Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

Angewendete Substanz = 0,1513 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,3900 g.
Erhaltenes H_2O = 0,0817 g.
Gefunden = 6,04% H. 70,24% C.
Berechnet = 5,82% H. 69,84% C.

Das reine Trimethylisatin bildet, wie schon erwähnt, rotorangefarbene Nadeln, die bei 263° unter teilweiser Zersetzung schmelzen und gleich oberhalb dieser Temperatur sublimieren. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. Auch kalte organische Lösungsmittel, wie Alkohol und Äther, lösen es sehr schwer; besser, jedoch nicht leicht bei Siedetemperatur. Zum Umkristallisieren ist deswegen neben einer sehr reichlichen Menge Lösungsmittel noch längeres Erhitzen am Rückflußkühler erforderlich. Die Filtration hat dann rasch durch einen entsprechend vorgewärmten Heißwassertrichter zu erfolgen. In verdünnten Säuren ist es ebenfalls schwer löslich. Die oben beschriebene Reinigung zeigt seine Löslichkeit in Alkalien, in welchen es sich beim Kochen leicht löst. Dies beweist zugleich die Berechtigung zur Annahme der Formel:



Daß es auch in der tautomeren Form als Lactam der o Aminocumylglyoxylsäure auftritt,



beweisen seine folgenden Derivate:

1. Das Cumylisatinphenylhydrazon.
2. Das Cumylisatoxim.
3. Das Cumylisatingelb und seine Farbsäure.
4. Das Cumylisatinchlorid.

23. Cumylisatinphenylhydrazon.

Das Isatinphenylhydrazon ist zuerst von E. Fischer hergestellt worden. Es bildet sich beim Erwärmen einer wässerigen Isatinlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin.[1]) Diese Reaktion ist äußerst empfindlich (in einer Verdünnung 1:20000 noch wahrnehmbar)[2]) und kann deshalb zum Nachweis von Isatin dienen. Es bildet gelbrote feine Nadeln.

Zur Herstellung des Cumylisatinphenylhydrazons wurden 17,5 g Cumylisatin in ca. $^3/_4$ l Wasser verteilt, zum Sieden erhitzt, wodurch es allmählich in Lösung ging und nun mit 10 g Phenylhydrazin versetzt. Die anfänglich rote Farbe der Lösung ging allmählich in Gelb über. Zugleich trat Trübung ein. Nach dem Abkühlen hatte sich ein orangegelber Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert und getrocknet wurde. Aus Alkohol konnte das erhaltene Hydrazon umkristallisiert werden. Es bildete dann schöne, orangegelbe, stark glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 236 °.

Analyse:

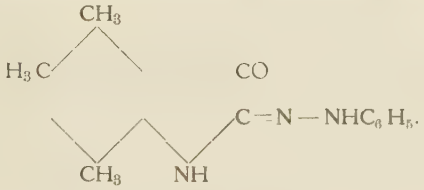
Angewendete Substanz = 0,1256 g.
Erhaltener N = 17,5 ccm.
Barometerstand = 710 mm.
Temperatur = 21 °.
Gefunden = 15,12% N.
Berechnet = 15,06% N.

[1]) Ber. 28. p. 543.
[2]) Ber. 17. p. 577.

Angewendete Substanz = 0,1479 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,3959 g.
Erhaltenes H_2O = 0,0789 g.
Gefunden = 73,00% C. 5,97% H.
Berechnet = 73,12% C. 6,09% H.

Einfacher als das eben beschriebene Verfahren gestaltete sich das folgende: 15,5 g Cumylisatin wurden durch Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler in einer gerade zureichenden Menge Alkohol gelöst und in die siedende Lösung wieder 10 g Phenylhydrazin eingetragen und fleißig umgeschüttelt. Die rote Farbe der alkoholischen Lösung verwandelte sich wiederum in Gelb. Die Reaktion wurde dann unterbrochen, worauf sich beim allmählichen Erkalten das Hydrazon in gut ausgebildeten Nadeln ausschied.

Nach der oben angeführten Analyse besitzt das Cumylisatinphenylhydrazon die folgende Formel:



24. Cumylisatoxim.

Isatoxim läßt sich im allgemeinen darstellen, indem man ein Gemisch von 1 Mol Isatin und 1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und ½ Mol Soda in wässerig alkoholischer Lösung einige Stunden stehen läßt. Es fallen dann auf Zusatz von Wasser orangegelbe Nadeln aus, die aus wässerigem Alkohol umkristallisiert werden können.[1]) Es bildet feine, goldgelbe, lange Nadeln.

Zur Darstellung des Cumylisatoxims wurde obige Vorschrift etwas abgeändert.

Zur Einwirkung wurden gebracht 3,4 g Cumylisatin und etwas überschüssiges salzsaures Hydroxylamin.

[1]) Ber. 16. p. 518 und p. 1706

Das Isatin wurde zunächst in Alkohol in der schon beschriebenen Weise (s. d. Hydrazon) gelöst und hierzu dann Sodalösung gefügt. Bei dem nun folgenden Zugeben des Hydroxylaminchlorhydrates trat Schäumen ein und das Reaktionsgemisch färbte sich orange.

Wurde das Ganze nun wieder mit Soda versetzt, so trat Dunkelbraunfärbung ein, die sich durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in Orangegelb aufhellte. Derart wurde nun so lange verfahren, bis auf Zusatz von Soda keine Dunklerfärbung mehr eintrat, resp. ein weiterer kleiner Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin keine Hellerfärbung mehr verursachte. Es wurde also durchwegs mit einem Überschuß an Alkali gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion konnte das Oxim:

1. Durch starkes Verdünnen mit Wasser oder

2, durch Neutralisation mit einer Säure freigemacht werden.

Das Verfahren nach 1. lieferte ein allmähliches Ausfallen, das von 2. eine sofortige Fällung des Oxims.

Das Cumylisatoxim ist ein intensiv gelber Körper, während sein Natriumsalz mehr orangegelb gefärbt ist. Dieses letztere kristallisiert beim Stehenlassen des nach obiger Beschreibung erhaltenen Reaktionsgemisches aus. Das freie Oxim läßt sich aus Alkohol umkristallisieren, ist jedoch nur in winzigen Kriställchen zu bekommen. Außer in Alkohol ist es löslich in Formaldehyd und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Ligroin, Toluol und Xylol. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1042 g.

Erhaltener N = 13 ccm.

Barometerstand = 722 mm.

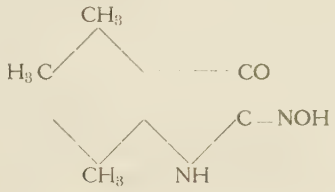
Temperatur = 19°.

Gefunden = 13,86% N.

Berechnet = 13,78% N.

Angewendete Substanz = 0,1549 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,3668 g.
Erhaltenes H_2O = 0,0789 g.
Gefunden = 64,58% C. 5,70% H.
Berechnet = 64,71% C. 5,88% H.

Hieraus ergibt sich die Formel:



25. Cumylisatingelb und seine Farbsäure.

Wenn man allgemein Isatin mit den Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine kuppelt, so entstehen sehr schöne, gelbe Farbstoffe. Dieselben färben Wolle in saurem Bade gelb und ist diese Färbung am besten mit derjenigen des Tartrazins zu vergleichen. Diese Isatingelbfarbstoffe sind von Professor Dr. G. Schultz zuerst hergestellt worden und von der Aktiengesellschaft für Anilinfarben, Berlin ,patentiert.[1])

Ihre Gewinnung erfolgt in der Weise, daß man gleiche Moleküle Isatin, resp. Methylisatin und Hydrazinsulfosäure in wässeriger Lösung aufeinander einwirken läßt. Man erhält derart aus Isatin und

p und m Amidobenzolsulfosäure — ein grünliches Gelb.

p Toluidin — o — sulfosäure
o Toluidin — p — sulfosäure
β Naphtylamin — ϑ — sulfosäure
Benzidindisulfosäure
} ein reines Gelb.

α Naphthylaminsulfosäure
β Naphthylaminsulfosäure
} ein Gelborange.

[1]) D. R. P. 40746 Kl. 22. Frdl. I. p. 560

Alle diese Farbstoffe können kristallisiert erhalten werden. Aus Cumylisatin wurde durch Kuppeln mit Phenylhydrazin — p — sulfosäure ebenfalls ein derartiger Farbstoff erhalten.

Zunächst wurde die Phenylhydrazin —p— sulfosäure hergestellt. Mittels Diazotierung konnte die Sulfanilsäure in p - Diazobenzolsulfosäure übergeführt werden. Diese Diazoverbindung wurde dann in kleinen Portionen in eine auf 8° abgekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Unter Stickstoffentwicklung löste sich dieselbe hierin auf. Hierauf wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, durch Filtrieren entfernt und das resultierende Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Die Säure kristallisierte aus und wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Zur Darstellung des Cumylisatingelbs wurden jetzt 10 g Phenylhydrazin — p — sulfosäure und 10 g Cumylisatin (d. s. molekulare Mengen) in ca. $^3/_4$ l Wasser verteilt, resp. gelöst und dieses Gemisch dann zum Sieden erhitzt. Allmählich verschwanden auch die nicht gelösten Anteile Cumylisatin und die Lösung färbte sich intensiv orangegelb. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde dieses mit der zureichenden Menge Soda neutralisiert und der Farbstoff dann mit Kochsalz ausgesalzen. Trotz wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser war es jedoch nicht möglich, schöne Kristalle zu erhalten. Das Aussalzen konnte auch weggelassen werden; denn der Farbstoff fiel nach der Neutralisation mit Soda beim Abkühlen allmählich von selbst aus. Er ist schön orangegelb.

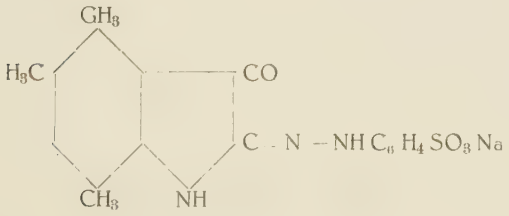
Die Analyse ergab:

Angewendete Substanz = 0,1452 g.
Erhaltenes Na_2SO_4 0,0269 g.
Gefunden 6,0% Na.
Berechnet = 6,04% Na.

Angewendete Substanz = 0,1372 g.
Erhaltene ccm N 14 ccm.
Barometerstand = 715 mm.
Temperatur 20°.
Gefunden = 11,2% N.
Berechnet = 11,03% N.

Angewendete Substanz = 0,1576 g.
Erhaltenes $BaSO_4$ = 0,0955 g.
Gefunden = 8,33% S.
Berechnet = 8,4 % S.

Dies berechtigt die Annahme der Formel:



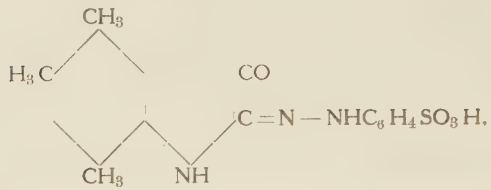
Aus dem Cumylisatingelb ließ sich leicht die Farbsäure erhalten, indem eine kochende wässerige Lösung des ersteren mit Salzsäure angesäuert wurde.

Auch die direkte Darstellung der Farbsäure gelang. Zu diesem Zwecke wurden wieder die oben angeführten Mengenverhältnisse (s. die Darstellung des Natriumsalzes) angewendet und ebenso verfahren. Das Neutralisieren mit Soda unterblieb jedoch. Nach einigem Stehen hatte sich die Cumylisatinphenylhydrazin—p—sulfosäure ausgeschieden. Sie wurde abfiltriert und getrocknet, konnte aber ebenfalls nicht in guten Kristallen erhalten werden. Sie ist löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Mit Ammoncarbonatlösung erwärmt, scheidet sich nach einiger Zeit ihr Ammonsalz aus. Die Analyse der gut gereinigten Säure ergab:

Angewendete Substanz
= 0,1570 g.
Erhaltenes $BaSO_4$
= 0,0998 g.
Gefunden = 8,73% S.
Berechnet = 8,91% S.

Angewendete Substanz
= 0,1345 g.
Erhaltener C = 14,1 ccm
Barometerstand = 720 mm
Temperatur = 19°
Gefunden = 11,6% N.
Berechnet = 11,7% N.

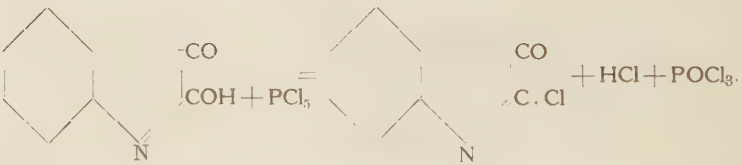
Hieraus ergibt sich die Formel:



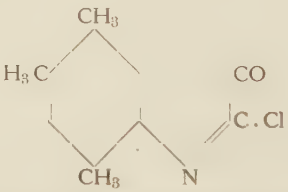
Die freie Säure ist mehr orange gefärbt wie ihre Salze.

26. Cumylisatinchlorid.

Durch Erwärmen von Isatin mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung entsteht Isatinchlorid:



Diese Reaktion wurde zuerst von Baeyer ausgeführt.[1]) Den analogen Körper:



lieferte auch das aus dem Pseudocumidin hergestellte Trimethylisatin. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren:

5 g Cumylisatin und 7 g Phosphorpentachlorid wurden in Benzollösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Die anfangs rote Farbe des Reaktionsgemisches schlug allmählich in Braun um und auch die nicht gelösten Anteile des Tri-

[1]) Ber. 12. p. 456. Ber. 11. p. 1296

methylisatins gingen nach und nach in Lösung. Als das Ganze homogen geworden war, wurde die Reaktion unterbrochen und abkühlen gelassen. Es schieden sich hierbei nach einigem Stehen tiefbraun gefärbte Kristallnädelchen aus. Dieselben wurden sorgfältig abgenutscht, mit etwas Benzol und Wasser nachgewaschen und dann auf einem Tonteller getrocknet. Zur Chlorbestimmung wurde ein Teil des so erhaltenen Produktes nochmals umkristallisiert und im Vacuumexsiccator getrocknet. Zersetzungspunkt 273 °.

Eine Chlorbestimmung lieferte dann die folgenden Werte:

Angewandte Substanz = 0,1472 g.
Erhaltenes Chlorsilber = 0,1012 g.
Gefunden = 17,0% Cl.
Berechnet = 17,11% Cl.

Das Cumylisatinchlorid erwies sich als löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform etc., unlöslich in Wasser. Mit Kalilauge, in der es sich beim Erwärmen auflöste, ging es zum größten Teile in Trimethylisatin über. Letzteres konnte aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt werden. Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium lieferte das Trimethylisatinchlorid den hexamethylierten Indigo.

C. Anhang.

Darstellung des Dicumyldiketopiperazins und des Monomethylpseudocumidins aus Cumylglycin.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften des Cumylglycins ist schon erwähnt worden, daß das letztere sehr leicht Kohlendioxyd abspaltet, daß sogar ein Trocknen der Substanz im Trockenschrank unmöglich ist, da immer ein Teil der Zersetzung anheimfällt. Eine ähnliche Angabe findet sich in der Literatur bei der Beschreibung der Eigenschaften des o-Tolylglycins, welch letzteres beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln oder Säuren Kohlensäure abspaltet. Eine nähere Untersuchung der entstehenden Produkte findet sich jedoch nicht vor.

Theoretisch sollte bei der Kohlendioxydabspaltung aus Cumylglycin Monomethylpseudocumidin entstehen.

$$C_6H_2(CH_3)_3NHCH_2COOH \quad C_6H_2(CH_3)_3NHCH_3 + CO_2.$$

Der Vorgang gestaltete sich jedoch komplizierter. Nach dem analogen Vorgang bei den α Aminosäuren spaltete sich aus 2 Molekülen Cumylglycin Wasser ab unter Bildung von Dicumyldiketopiperazin.

$$\begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)_3N \mid H \mid H_2CCO \mid OH \qquad\qquad\qquad\qquad - 2HO \\ \qquad\qquad\qquad HO \mid OC \cdot CH_2 - N \mid H \mid C_6H_2(CH_3)_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} {}_3(H_3C) \cdot H_2C_6N - CH_2 - CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CO - CH_2 - NC_6H_2(CH_3)_3. \end{array}$$

Die Reaktion wurde auf die folgende Weise durchgeführt:

In ein ca. 14 cm langes und 2 cm weites, einseitig zugeschmolzenes, schwer schmelzbares Glasrohr wurden 15 g Cumylglycin gefüllt und durch Aufklopfen der Röhre ein Kanal erzeugt. Das offene Ende wurde mit einem einfach durchbohrten Kork mit einem kurzen Stück Glasröhre verschlossen. Letztere war direkt mit einem kleinen Chlorcalciumrohr verbunden, von welchem schließlich ein Gummischlauch mit einer rechtwinkelig

gebogenen Glasröhre in ein Kölbchen, mit Barytwasser gefüllt, führte.

Durch vorsichtiges Erhitzen der horizontal gestellten Substanzröhre wurde das Cumylglycin zum Schmelzen gebracht, wobei es sich schwach gelb färbte und geringe Mengen Kohlensäure entwichen. Bei dem nun folgenden stärkeren Erwärmen fand eine bedeutende Kohlendioxydabspaltung statt; jede entweichende Gasblase erzeugte in dem vorgelegten Barytwasser einen weißen Niederschlag von Bariumkarbonat. Während sich die Substanz immer tiefer braun färbte, wurde an dem vorderen Teile der Substanzröhre ein starker Wasserbeschlag wahrgenommen, der durch vorsichtiges Anwärmen dieses Teiles der Röhre in das Chlorcalciumrohr getrieben wurde. Das Erhitzen wurde nun noch so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse ruhig und ohne Gasentwicklung floß. Dann wurde die Reaktion unterbrochen und abkühlen gelassen.

Es wurde nun versucht, durch Zersetzen einer abgewogenen Menge reinen Cumylglycins und Wiegen des Chlorcalciumrohres und eines vorgeschalteten Kohlensäureabsorptionsapparates (wie bei Verbrennungen) Daten über den quantitativen Verlauf der Reaktion zu erhalten.

Dies gelang jedoch nicht, da, wie sich später herausstellte, ein Teil des Reaktionsproduktes verharzt war.

Das letztere erstarrte nach einigem Stehen zunächst zu einer klaren, braungelben, durchsichtigen, syrupartigen Masse und wurde daher noch 24 Stunden sich selbst überlassen. Hiernach war alles kristallinisch erstarrt. Mit Alkohol konnte die ganze Masse, da sie darin löslich war, aus der Röhre entfernt werden. Aus dieser alkoholischen Lösung kristallisierte ein farbloser Körper in Prismen aus, die bei 221,5 ° schmolzen. Nach nochmaligem Umkristallisieren und sorgfältigem Trocknen im Trockenschrank und Vacuumexsiccator lieferte die Analyse folgende Werte:

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung:

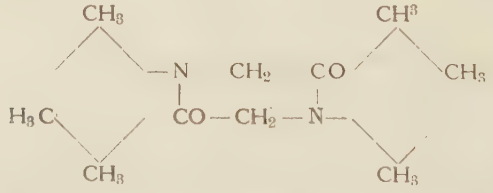
Angewendete Substanz = 0,1531 g.
Erhaltenes CO_2 = 0,4229 g.
Erhaltenes H_2O = 0,1013 g.
Gefunden = 75,3% C und 7,44% H.
Berechnet = 75,4% C und 7,4 % H.

Stickstoffbestimmung:

Stickstoff wurde qualitativ mittels der Berliner-Blaureaktion nachgewiesen.

Angewendete Substanz = 0,1250 g.
Erhaltener N = 9,2 ccm.
Barometerstand = 722 mm.
Temperatur = 16°.
Gefunden = 8,26% N.
Berechnet = 8,0% N.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die empirische Formel $C_{11}H_{18}ON$. M. Kuhara und M. Chikashigé [1]) erhielten ein bei 221,5° schmelzendes Piperazin, welches in seiner Löslichkeit völlig dem eben beschriebenen Körper und der aus der berechneten empirischen Formel konstruierten, folgenden Konstitutionsformel entspricht:



Das Dicumyldiketopiperazin war unlöslich in Wasser, Säuren und Basen, löslich in organischen Lösungsmitteln.

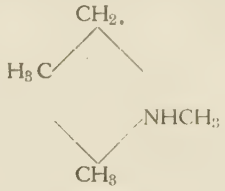
Das alkoholische Filtrat des Dicumyldiketopiperazins lieferte nach mehrtägigem Stehen in der Kälte eine geringe Menge farbloser, gut ausgebildeter Kristallnädelchen neben einem verharzten Körper, aus dem auf keine

[1]) Zentr. Bl. 1902. I. p. 476

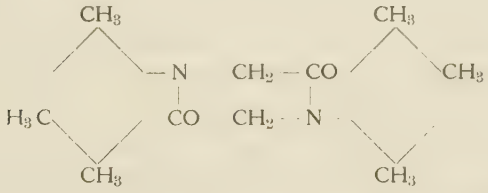
Weise eine Kristallisation erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Kristallnadeln betrug 42°. Durch Auslesen mittels der Pincette wurden sie von dem harzigen Produkte getrennt, auf dem Tonteller abgepreßt, worauf eine Stickstoffbestimmung folgende Werte lieferte:

Angewendete Substanz = 0,1094 g.
Erhaltener N = 9,4 ccm.
Barometerstand = 722 mm.
Temperatur = 16°.
Gefunden = 9,64% N.
Berechnet für Monomethylpseudocumidin = 9,39% N.

Es entstand somit bei der oben geschilderten Reaktion Monomethylpseudocumidin in geringer Menge:



neben viel Dicumyldiketopiperazin:



gebildet aus Pseudocumylglycin durch Wasserabspaltung.

In dem Kapitel über die Darstellung des Cumylglycins ist auf ein harziges Produkt hingewiesen, welches keine Kristallisation lieferte. Dieses Harz wurde nun wie oben beschrieben zunächst in der schwer schmelzbaren Glasröhre erhitzt, wodurch es erweichte, schließlich flüssig wurde und Kohlensäure abgab. Es lieferte, nach obigem Schema weiter behandelt, schließlich ebenfalls Dicumyldiketopiperazin und Monomethylpseudocumidin.

D. Zusammenfassung.

Wenn man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in aller Kürze zusammenfaßt, so ergibt sich folgendes:

Die Reinigung des Pseudocumidins F ging über sein schwer lösliches, salpetersaures Salz mit folgender Wasserdampfdestillation glatt von statten. Die dabei bleibenden Rückstände bestanden hauptsächlich aus Xylidinen, Mesidin und einem Aminotetramethylbenzol.

Die Darstellung des Cumylglycins machte nach verschiedenen, zur Herstellung von Phenylglycin verwendeten Verfahren Schwierigkeiten, gelang jedoch schließlich nach vorheriger Darstellung seines Natrium- oder Kaliumsalzes überraschend gut. Ganz glatt verliefen auch die Darstellungen des Cumylglycinammoniums und -kupfers. Das Cumylglycinnitrosamin konnte nicht erhalten werden.

Die Eigenschaften des Cumylglycins erfüllten alle Erwartungen, nur konnte die leichte Zersetzlichkeit und die vollkommene Unlöslichkeit in Wasser nicht vorausgesehen werden. Im allgemeinen stellten seine Eigenschaften eine Steigerung derjenigen seiner Homologen dar. Überraschend war das Entstehen eines Dicumyldiketopiperazins beim Erhitzen.

Was die Herstellung einer Indigoleukoschmelze aus Cumylglycinalkali oder freiem Cumylglycin betrifft, so gelang die Darstellung aus letzterem Körper nicht, während sie aus ersterem nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln (Luftabschluß und möglichst niedrige Temperatur) erreichbar war. Jedoch blieb die Ausbeute an Hexamethylindigo unbefriedigend.

Auf dem Wege der Sandmeyerschen Indigosynthese wurde eine glatte Darstellung mit guter Ausbeute von dem neuen Indigo erhalten. Die nähere Untersuchung der einzelnen Zwischenprodukte führte zu einer besseren Darstellungsweise des Thioamids und machte schließlich

die Herstellung desselben ganz entbehrlich, da sich das Hydrocyankarbodicumylimid direkt in α Isatincumidid überführen ließ.

Die Reduktion des letzteren zu Cumylindigo erfolgte sowohl mit Schwefelwasserstoff, sowie mit Schwefelammonium und zwar in gleich guter Ausbeute. Von einer leichteren Löslichkeit abgesehen, unterschied sich dieser hexamethylierte Indigo in seinen allgemeinen Eigenschaften nicht oder nur wenig von seinen Homologen. Bemerkenswert war sein Zerfall zu Bromisatin beim Behandeln mit Pyridinbromid; eine Anlagerung von Brom an die Benzolkerne fand also nicht statt; vermutlich wegen sterischer Behinderung.

Die Oxydation des Hexamethylindigos zu dem Trimethylisatin mittels verdünnter Salpetersäure vollzog sich glatt. Ebensogut erfolgte die Darstellung des letzteren aus dem α Isatincumidid. Das derart erhaltene Cumylisatin unterschied sich vom gewöhnlichen Isatin durch seine schwerere Löslichkeit. Sein Vorkommen in zwei tautomeren Formen konnte einerseits durch seine Löslichkeit in Alkalien, anderseits durch die Herstellung seines Phenylhydrazons, seines Oxims und des entsprechenden Isatingelbs bewiesen werden. Zur Darstellung des Cumylisatoxims wurde eine von der allgemeinen etwas verschiedene Herstellungsweise gefunden.

Die Cumylisatingelbfarbsäure wurde sowohl aus ihrem Natriumsalz als auch durch direkte Darstellung aus ihren Komponenten gewonnen. Mit Phosphorpentachlorid lieferte auch das neue Isatin in gewohnter Weise ein Chlorderivat, welches beim Behandeln mit Kalilauge teilweise wieder in freies Isatin überging.